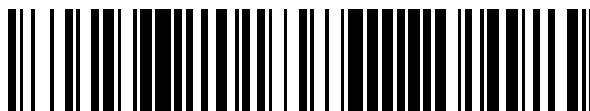


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 397**

51 Int. Cl.:

H01J 37/32 (2006.01)
C23C 16/00 (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/511 (2006.01)
G10K 1/064 (2006.01)
H05H 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2006 E 06777051 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 1927124**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para el tratamiento con plasma por el lado interior de cuerpos huecos**

30 Prioridad:

24.08.2005 DE 102005040266

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2015

73 Titular/es:

**SCHOTT AG (100.0%)
HATTENBERGSTRASSE 10
55122 MAINZ, DE**

72 Inventor/es:

**BICKER, MATTHIAS;
HORMES, ROBERT y
LOHMEYER, MANFRED**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 539 397 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para el tratamiento con plasma por el lado interior de cuerpos huecos

El invento se refiere de modo general al tratamiento con plasma por el lado interior de unos substratos que tienen la forma de cuerpos huecos, en particular de unos substratos con unos pequeños diámetros tales como por ejemplo unos típicos envases para productos farmacéuticos.

A partir del documento de patente europea EP 1 206 389 B1 se conocen un procedimiento y un dispositivo para el envasado en condiciones estériles de materiales dentro de recipientes de materiales sintéticos. En este caso se lleva a cabo un tratamiento con plasma, p.ej. una esterilización con plasma, en la que se llevan a cabo una excitación espacial y/o cronológicamente selectiva del plasma en diferentes zonas de las paredes del recipiente. Con el procedimiento y el dispositivo se debe de poder llevar a cabo un envasado aséptico e incluso exento de pirógenos en el caso de productos farmacéuticos, de líquidos dentro de unos recipientes de materiales sintéticos, tales como ampollas, botellas o viales y se debe de poder combinarlo con otras etapas de tratamiento.

El documento EP 1 251 190 A1 describe un procedimiento para el revestimiento uniforme de cuerpos huecos, siendo cerrado con una tapa uno de los extremos abiertos de un cuerpo hueco de un modo estanco a los gases, siendo empleado el cuerpo hueco en un reactor de CVD (acrónimo de Chemical Vapor Deposition" = deposición química desde la fase de vapor) inducida por plasma, aplicándose un vacío al cuerpo hueco, ajustándose una temperatura de revestimiento y efectuándose el revestimiento inducido por plasma.

Por lo demás, a partir del documento de patente alemana DE 196 29 877 C1 se conocen un procedimiento de CVD y un dispositivo para efectuar el revestimiento interior de cuerpos huecos, en cuyos casos se puede predecir, ya durante la producción, la calidad del revestimiento. En este caso se trata de un procedimiento con impulsos y plasma, en el que el plasma es inflamado por una sucesión cronológica de impulsos de inflamación, midiéndose, tanto durante la fase de calentamiento como también durante la fase de revestimiento, la correlación cronológica de los impulsos de luz de un plasma de oxígeno con los impulsos de inflamación, así como la intensidad de por lo menos una línea de emisión del gas, y evaluándose durante la fase de revestimiento.

El documento DE 196 34 795 C2 describe una instalación de CVD con plasma que comprende una fila (del inglés "array") de electrodos en plasma y microondas y un circuito de regulación. En cada caso dos electrodos en plasma contiguos son cargados en tal caso, mediante el circuito de regulación, en diferentes momentos, con impulsos de microondas, siendo la duración de los impulsos breve en comparación con la duración de un impulso que se emplea usualmente para los procedimientos de CVD con plasma e impulsos.

A partir del documento DE 44 38 359 C2 se conoce un recipiente que está constituido a base de un material sintético, con un revestimiento de barrera, consistiendo el revestimiento de barrera en un paquete de capas que está provisto de unas capas de barrera dispuestas secuencialmente, constituidas a base de uno o varios óxidos, nitruros u oxinitruros inorgánicos o de una mezcla de materiales inorgánicos que se compone de éstos, y de un material polimérico orgánico. El paquete que capas contiene en tal caso por lo menos dos capas de barrera que están constituidas a base del material inorgánico. Las capas se depositan preferentemente mediante una polimerización en plasma.

Un proceso para el revestimiento interior de cuerpos huecos es conocido a partir de otras publicaciones. Así, a partir del documento de solicitud de patente alemana DE 31 16 026 A1 se conoce un procedimiento para la producción de unas capas biocompatibles sobre los lados interiores y/o los lados exteriores de unas prótesis vasculares y de unos tubos flexibles que están destinados a entrar en contacto con sangre o con otros líquidos biológicos. En este caso se describe una deposición de unas capas con un plasma a baja presión dentro de un tubo de reacción, con el que está conectado un sistema combinado de bombeo y de mezcla de gases así como un sistema de aportación de gases. El plasma que está destinado a realizar el proceso de revestimiento con unos materiales tales como carbono, silicio, un poli(acrilonitrilo) o un poli(tetrafluoroetileno), es conseguido a través de unos electrodos anulares concéntricos, que son abastecidos inductivamente con una potencia de alta frecuencia.

El documento EP 1 251 190 A1 divulga un procedimiento que está destinado a revestir a unos cuerpos huecos que son ejecutados por ejemplo como cuerpos de jeringas por medio de un plasma inflamado dentro de un reactor para la deposición química a partir de la fase gaseosa (CVD).

El procedimiento y el dispositivo del documento de solicitud de patente internacional WO 02/36850 A2 sirve también para realizar el revestimiento del interior de cuerpos huecos. En este caso se genera un plasma producido por medio de una irradiación de microondas, pero no en el espacio interior de los cuerpos huecos.

El documento WO 2004/031438 A1 describe un procedimiento para el tratamiento con plasma de unas piezas de trabajo que tienen la forma de cuerpos huecos, en el que un gas de proceso se incorpora o respectivamente se

evacua, es decir se evacua por bombeo, durante el tratamiento con plasma entre lados opuestos del recinto de tratamiento. El procedimiento de revestimiento, que se ha empleado y descrito para efectuar el revestimiento de unos cuerpos huecos tales como tubos flexibles de material sintético plástico, usa una fuente de HF (alta frecuencia) de 13,56 MHz, para la generación de un plasma y trabaja con unas presiones de revestimiento de 0,3 - 15 mbar.

5 Un electrodo anular es sostenido de un modo simétrico en rotación junto a la envoltura de calibración tubular, que al mismo tiempo forma el potencial opuesto al electrodo anular. Ciertamente las envolturas de calibración tubulares deben ser intercambiables para la adaptación a diferentes diámetros de los tubos pero no es insignificante el gasto en equipamiento.

10 Finalmente, el documento EP 0 773 167 A1 describe un procedimiento y un dispositivo para la producción de unos recipientes de materiales sintéticos ejecutados, entre otras formas, a modo de botellas, que se revisten con una película de carbono. En este caso, junto a un electrodo introducido dentro del recipiente se emplea un electrodo exterior, que forma un espacio en vacío.

15 También en el documento de patente japonesa JP 05 255 857 A1 se describe una deposición de películas mediante un plasma de CVD dentro de unos cuerpos huecos de forma tubular, que se pueden hacer girar durante el proceso de revestimiento.

El invento se basa en la misión de mejorar el tratamiento con plasma de unos cuerpos huecos pequeños y/o estirados longitudinalmente, con unas secciones transversales estrechas. El revestimiento de tales piezas de trabajo que tienen la forma de cuerpos huecos es un desafío técnico, que a pesar de muchos modos de abordarlo existentes, hasta ahora se había resuelto solamente de un modo insuficiente.

20 El problema planteado por esta misión es resuelto ya de un modo sorprendentemente muy sencillo, por medio del objetivo de las reivindicaciones independientes. Unas formas de ejecución y unos perfeccionamientos ventajosos/as del invento se indican en las reivindicaciones secundarias.

25 Por consiguiente, el invento prevé un procedimiento para el tratamiento con plasma de unas piezas de trabajo, en el que dentro de una cámara del reactor se pone en vacío por lo menos parcialmente una zona de tratamiento, se introduce un gas de proceso dentro de la zona de tratamiento, tal como por ejemplo la cavidad de la pieza de trabajo y por medio de una energía electromagnética irradiada se genera un plasma en el entorno de por lo menos una parte de la superficie de la pieza de trabajo. En tal caso, el plasma es inflamado durante una excitación de un gas mediante una descarga de efluvios en un recinto que está separado con respecto de la cámara del reactor, por medio de una irradiación de energía electromagnética dentro del gas de proceso introducido, y el gas de proceso circula a través de la zona de tratamiento entre unos extremos opuestos de la zona durante el tratamiento con plasma. Al realizar la excitación resultan unas especies ricas en energía en forma de partículas excitadas y de una radiación rica en energía, que apoyan a la inflación del plasma.

35 Un correspondiente dispositivo para el tratamiento con plasma de piezas de trabajo, que está organizado en particular para la realización del procedimiento que se ha definido precedentemente, comprende una cámara del reactor, una zona de tratamiento dentro de la cámara del reactor, una disposición para la puesta en vacío por lo menos parcial de la zona de tratamiento en la cámara del reactor, una disposición para la irradiación de energía electromagnética en la zona de tratamiento para la generación de un plasma en el gas de proceso introducido en la zona de tratamiento y una disposición para la introducción de un gas de proceso en la zona de tratamiento, estando la disposición para la introducción de un gas de proceso y la disposición para la puesta en vacío de la zona de tratamiento dispuestas de tal manera que el gas de proceso circula en funcionamiento a través de la zona de tratamiento entre unos extremos opuestos de la zona. El dispositivo comprende además una disposición para la generación de una descarga de efluvios en un espacio que está separado con respecto de la cámara del reactor, con el fin de poner a disposición unas especies excitadas en la zona de tratamiento para la generación del plasma.

45 Con el invento se someten a tratamiento de manera preferida unas piezas de trabajo que poseen por lo menos en una zona local unas propiedades dieléctricas. Con esto se consigue que la radiación electromagnética no pueda ser apantallada por unas superficies conductoras de la pieza de trabajo.

50 El tratamiento con plasma puede ser llevado a cabo exclusivamente por el lado interior o exclusivamente por el lado exterior de la pieza de trabajo del cuerpo hueco. Asimismo se puede llevar a cabo también un tratamiento con plasma por ambos lados, es decir tanto por el lado interior como también por el lado exterior del cuerpo hueco. En este caso, los tratamientos con plasma por el lado interior y por el lado exterior del cuerpo hueco pueden también ser diferentes o repercutir de diferente manera sobre las superficies. Esto se hace posible por ejemplo introduciendo diferentes gases de procesos en el entorno y en la cavidad.

El invento permite de una manera especialmente ventajosa realizar el tratamiento con plasma de pequeñas piezas de trabajo, que además de ello pueden estar todavía muy extendidas longitudinalmente. Así, de acuerdo con un

perfeccionamiento del invento, se pueden tratar unas piezas de trabajo, que están conformadas en una forma cilíndrica o de una manera similar a la de un cilindro, y que tienen un diámetro exterior máximo comprendido entre 1 mm y 50 mm, de manera preferida entre 3 mm y 30 mm, de manera más preferida entre 5 mm y 20 mm y una altura de 10 mm a 200 mm, de manera preferida de 30 mm a 150 mm, de manera especialmente preferida de 50 mm a 100 mm. De acuerdo con todavía un perfeccionamiento del invento unas piezas de trabajo que están conformadas en una forma cilíndrica o de una manera similar a la de un cilindro, con un diámetro interior máximo comprendido entre 1 mm y 50 mm, de manera preferida

Unas formas de ejecución y unos perfeccionamientos ventajosos se indican en las reivindicaciones subordinadas.

Por consiguiente el invento prevé un procedimiento para el tratamiento con plasma de piezas de trabajo, en el que dentro de una cámara del reactor se pone en vacío por lo menos parcialmente una zona de tratamiento, se introduce un gas de proceso dentro de la zona de tratamiento, tal como por ejemplo la cavidad de la respectiva pieza de trabajo y por medio de una energía electromagnética irradiada se genera e inflama un plasma en el entorno de por lo menos una de la superficies de la pieza de trabajo. En este caso el plasma, durante una excitación de un gas mediante una descarga de efluvios se inflama en un espacio que está separado con respecto de la cámara del reactor mediante irradiación de energía electromagnética dentro del gas de proceso introducido, y el gas de proceso circula a través de la zona de tratamiento entre unos extremos opuestos de la zona durante el tratamiento con plasma. Al realizar la excitación de unas especies ricas en energía en forma de partículas excitadas y resulta una radiación rica en energía y apoya a la inflamación del plasma.

Un dispositivo correspondiente destinado al tratamiento con plasma de piezas de trabajo, que está organizado en particular para la realización del procedimiento precedentemente definido, comprende una cámara del reactor, una zona de tratamiento situada dentro de la cámara del reactor, una disposición para la puesta en vacío por lo menos parcial de la zona de tratamiento dentro de la cámara del reactor, una disposición para la irradiación de energía electromagnética en la zona de tratamiento, para la generación de un plasma en el gas de proceso que se ha introducido en la zona de tratamiento y una disposición para la introducción de un gas de proceso en la zona de tratamiento, estando la disposición para la introducción de un gas de proceso y la disposición para la puesta en vacío de la zona de tratamiento dispuestas de tal manera que el gas de proceso, en funcionamiento, circula a través de la zona de tratamiento entre extremos opuestos de la zona. El dispositivo se distingue también mediante una disposición para la generación de una descarga de efluvios en un espacio que está separado de la cámara del reactor, con el fin de poner a disposición unas especies excitadas en la zona de tratamiento para la generación del plasma.

Con el invento se someten a tratamiento de manera preferida unas piezas de trabajo que poseen propiedades dieléctricas por lo menos en una zona local. Con esto se consigue que la radiación electromagnética no pueda ser apantallada por medio de unas superficies conductoras de la pieza de trabajo.

El tratamiento con plasma se puede llevar a cabo exclusivamente por el lado interior o exclusivamente por el lado exterior de la pieza de trabajo del cuerpo hueco. Asimismo se puede llevar a cabo también un tratamiento con plasma por ambos lados, es decir tanto por el lado interior como también por el lado exterior del cuerpo hueco. En este caso pueden ser también ventajosamente diferentes los tratamientos con plasma por el lado interior y por el lado exterior del cuerpo hueco o pueden repercutir de diferente manera sobre las superficies. Esto es posible por ejemplo mediante el recurso de que se introducen diferentes gases de proceso en el entorno y en la cavidad.

El invento permite de una manera especialmente ventajosa efectuar el tratamiento con plasma de pequeñas piezas de trabajo que, además de esto pueden todavía estar muy extendidas longitudinalmente. De esta manera, de acuerdo con un perfeccionamiento del invento se pueden tratar unas piezas de trabajo que están conformadas en forma cilíndrica o similar a la de un cilindro y tienen un diámetro exterior máximo que está comprendido entre 1 mm y 50 mm, de manera preferida entre 3 mm y 30 mm, de manera más preferida de 5 mm a 20 mm y una altura de 10 mm a 200 mm, de manera preferida de 30 mm a 150 mm, de manera especialmente preferida de 50 mm a 100 mm. De acuerdo con todavía un perfeccionamiento del invento se tratan unas piezas de trabajo conformadas en forma cilíndrica o similar a la de un cilindro con un diámetro interior máximo entre 1 mm y 50 mm, de manera preferida....

Para esto, el gas de proceso puede ser introducido en la cavidad a través de una cánula, cuyo orificio está alejado por lo menos en 2/3, mejor en por lo menos 3/4, de manera preferida en 9/10, de manera especialmente preferida en 95/100 de la extensión longitudinal del espacio hueco desde el orificio que se encuentra junto al primer extremo de la pieza de trabajo. Para las cánulas se emplea de manera preferida un material dieléctrico, en particular un material cerámico.

Con el fin de poder tratar con plasma de una manera uniforme a la superficie de unas piezas de trabajos extendidas longitudinalmente y/o pequeñas que tienen unas estrechas secciones transversales, se prevén de acuerdo con el invento también un procedimiento y un dispositivo, en cuyos casos en una cámara del reactor por medio de una disposición de puesta en vacío se pone en vacío por lo menos parcialmente una zona de tratamiento, un gas de

proceso se introduce en la zona de tratamiento, en particular en la cavidad de la pieza de trabajo y por medio de una energía electromagnética irradiada se inflama un plasma en el gas de proceso que se ha introducido en la zona de tratamiento, siendo introducido el gas de proceso a través de por lo menos una cánula en la zona de tratamiento, cuyo diámetro interior de orificio está situado entre 0,1 y 5,0 mm, de manera preferida entre 0,2 mm y 3,0 mm, de manera especialmente preferida entre 0,3 mm y 2,0 mm, y cuyo espesor de pared está situado entre 0,05 mm y 3,0 mm, de manera preferida entre 0,1 mm y 2,0 mm, de manera especialmente preferida entre 0,15 mm y 1,0 mm.

De acuerdo con todavía una forma de realización especialmente preferida del invento, la pieza de trabajo se pone en vacío a través de un orificio situado junto a un primer extremo y el gas de proceso se introduce a través de otro orificio situado junto a un segundo extremo de la pieza en el trabajo, que está situado opuestamente al primer extremo. Los orificios pueden tener en tal caso también diferentes secciones transversales. De este modo se consigue una circulación ininterrumpida del gas de proceso en dirección entre los dos orificios. Con el fin de conseguir en tal caso una deposición especialmente homogénea, en un perfeccionamiento puede estar previsto adicionalmente acoplar la energía electromagnética en dirección axial, de manera especialmente preferida de un modo axialmente simétrico con relación a la pieza de trabajo.

Mediante el invento se consigue una circulación dirigida del gas, que atraviesa a la zona del reactor en la que se inflama el plasma, en particular la cavidad que ha de ser tratada. Al contrario de esto, en el caso de los dispositivos de revestimiento conocidos hasta ahora al introducir y cargar el gas de proceso se forman unas zonas muertas (inactivas) en las que apenas se presenta todavía una circulación de la corriente. Esto se vuelve tanto más crítico cuanto más estrechas sean las secciones transversales que se han de revestir. Con ello se decelera por lo menos en estas zonas un intercambio del gas de proceso, lo cual entre otras cosas puede repercutir desventajosamente sobre los revestimientos que hayan sido aplicados.

Independientemente de que el gas de proceso se introduzca a través de una cánula o a través de un segundo orificio de la pieza de trabajo, en un perfeccionamiento preferido del invento se produce un flujo axialmente simétrico del gas de proceso a través de la cavidad de la pieza de trabajo, con el fin de conseguir un revestimiento uniforme. Por lo general, es especialmente favorable en particular también para las pequeñas dimensiones preferidas de las piezas de trabajo, que la energía electromagnética se acople en dirección axial de la pieza de trabajo, de manera especialmente preferida de un modo axialmente simétrico en la cavidad o en el entorno de la pieza de trabajo. De este modo se hace posible una distribución de campo lo más homogénea que sea posible en la zona de la superficie de la pieza de trabajo que se ha de revestir y por consiguiente se hace posible un revestimiento más homogéneo. En el caso de unos cuerpos de jeringas, el acoplamiento se efectúa por consiguiente de manera preferida de un modo axialmente asimétrico con respecto al eje de cilindro de estos cuerpos.

El tratamiento con plasma puede comprender en particular el proceso de revestimiento con plasma y por lo demás también una activación con plasma, un tratamiento previo con plasma, una limpieza o purificación con plasma, una inmersión en plasma o una modificación del plasma. Ventajosamente se pueden llevar a cabo también varias, por lo menos dos, de estas etapas de tratamiento mediante el procedimiento conforme al invento o respectivamente mediante el correspondiente dispositivo.

Mediante el tratamiento con plasma se puede depositar una capa que contiene por lo menos una de las sustancias SiO_x , SiO_xC_y , SiO_xN_y , SiN_y , TiO_x , $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$, Al_xN_z , Al_xO_y , C_xH_y , C_xF_y y TiN_x . Los espesores de la capa están situados de manera preferida en unos valores mayores que 5 nanómetros, en particular mayores que 20 nanómetros, de manera especialmente preferida mayores que 50 nanómetros.

El procedimiento conforme al invento o respectivamente el correspondiente dispositivo conforme al invento puede estar integrado por lo demás en una cadena de producción y/o de tratamiento. Así, mediante el tratamiento con plasma se pueden conseguir, ya dentro de la cadena del proceso, unas ventajosas propiedades en la pieza de trabajo, que repercuten, por ejemplo, por la renuncia a otras etapas de tratamiento o por un mejor rendimiento conseguible, tal como por ejemplo una superficie estéril o una superficie estable frente a los arañazos. El invento es apropiado en particular para diferentes tipos de envases de productos farmacéuticos. Así, la cavidad de la pieza de trabajo puede ser esterilizada de manera especialmente ventajosa también al realizar el tratamiento con plasma. En este caso el tratamiento con plasma puede servir también para la sola finalidad de la esterilización. Si las cavidades de las piezas de trabajo son esterilizadas, en un perfeccionamiento ventajoso del invento, al tratamiento con plasma le pueden seguir también unas etapas de tratamiento ulterior en un entorno estéril. Éstas pueden llegar hasta la forma presta para la expedición o para la venta de las piezas de trabajo, incluyendo por ejemplo la introducción y el llenado de medicamentos y/o el envasado estéril de las piezas de trabajo.

En el caso de una tal integración del procedimiento conforme al invento en una línea de producción para la producción de productos farmacéuticos envasados, una línea de producción o de tratamiento puede contener por ejemplo las siguientes etapas: una producción de la pieza de trabajo (p.ej. por moldeo por inyección, moldeo por soplado con inyección, conformación en caliente tal como p.ej. en el caso de la conformación en caliente de un vidrio tubular), una limpieza de la pieza de trabajo, un tratamiento con plasma, una siliconización, un llenado, una esterilización y un envasado. En el caso de otra forma ventajosa de realización del invento, se puede prescindir

también de una esterilización adicional cuando la esterilización que se ha conseguido con el tratamiento con plasma ya es suficiente y las subsiguientes etapas tienen lugar en un entorno estéril.

El tratamiento con plasma de acuerdo con el invento ofrece ya antes del uso del producto (es decir p.ej. antes del uso de una jeringa previamente cargada o respectivamente antes de la apertura de un medio de envasado), una ventaja, de manera especialmente preferida ya dentro de la cadena de fabricación industrial, puesto que, entre otras cosas, se puede mejorar por lo menos una de las propiedades siguientes: la estabilidad en almacenamiento del producto llenado en el medio de envasado, la esterilidad o la estabilidad frente a los arañazos.

En particular también para el tratamiento con plasma de recipientes farmacéuticos se ha manifestado como ventajoso que se produzca un plasma pulsante para el tratamiento con plasma. Para esto, la disposición destinada a la irradiación de energía electromagnética en la cavidad comprende una disposición para la producción de energía electromagnética pulsante. Mediante un plasma pulsante unos gases de salida del proceso se pueden evacuar en las pausas entre impulsos. De esta manera, por ejemplo en el caso del proceso de revestimiento con plasma se evita que unas partículas más grandes del material de revestimiento en el plasma se formen y se puedan precipitar sobre la superficie de la cavidad de la pieza de trabajo. También se pueden emplear unas potencias punta esencialmente más altas en comparación con un plasma continuo, lo cual a su vez acelera o mejora esencialmente a la esterilización.

Especialmente en el caso de pequeños envases de productos farmacéuticos con unas estrechas secciones transversales se ha mostrado de manera sorprendente que un revestimiento uniforme no se consigue indispensablemente cuando la energía electromagnética puede penetrar con los menos obstáculos que sean posibles a través de la cavidad. Más bien se ha mostrado que por lo menos puede estar previsto un apantallamiento local, que rodea a la pieza de trabajo y apantalla a la energía electromagnética irradiada localmente de unas zonas de la cavidad de la pieza de trabajo. Mediante el apantallamiento se puede evitar que resulte localmente un plasma especialmente caliente en la cavidad, que pueda influir negativamente sobre el revestimiento y en particular pueda también dañar a la pieza de trabajo.

Con el fin de mejorar las propiedades de los productos en particular también de unos envases de productos farmacéuticos, de manera especialmente preferida, por medio del tratamiento con plasma se deposita por lo menos una capa de barrera. Una tal capa de barrera puede ser una barrera contra la penetración o la salida de unos gases, tales como oxígeno, vapor de agua o CO₂. Por lo demás se puede depositar por lo menos una capa de barrera, que tiene un efecto de barrera frente a ciertos componentes de la pieza de trabajo tales como por ejemplo los empalmes de salida o bien intermedios o finales procedentes de la producción de las piezas de trabajo. De esta manera una apropiada capa de barrera puede impedir o por lo menos frenar la emigración de sustancias desde el sustrato. También se puede evitar o decelerar la extracción por lixiviación de iones desde unos artículos de vidrio o el desprendimiento de ciertas sustancias desde unos polímeros o respectivamente desde unos recipientes de materiales sintéticos. Por lo demás se puede depositar también por lo menos una capa de barrera que tenga un efecto de barrera química.

Una forma de realización preferida del invento se refiere a un dispositivo y a un procedimiento para el tratamiento con plasma por el lado interior de unos cuerpos de jeringas. Éstos son difíciles de revestir, a causa de su forma cilíndrica, por lo general extendida longitudinalmente, y del cono Luer que le sigue a continuación o respectivamente de la boquilla sobre la que se encaja la cánula. Mediante el invento, en el que el gas de proceso circula esencialmente en dirección axial a través de los cuerpos de jeringas, se pueden conseguir sin embargo unos buenos y uniformes resultados al realizar el tratamiento con plasma.

A causa de las muy estrechas secciones transversales de las jeringas, sobre todo la zona del cono Luer o respectivamente de la tobera, un revestimiento (interior) de jeringas constituye un desafío técnico que no había sido resuelto con el estado de la técnica existente hasta ahora. La inflamación de un plasma en la estrecha sección transversal y el proceso de revestimiento uniforme, a causa de las estrechas secciones transversales no había podido ser resuelto hasta ahora con una convencional tecnología de revestimiento. En el caso de unas formas de realización de jeringas con secciones transversales asimétricas o respectivamente con una geometría en la cual los ejes centrales de la boquilla y del cuerpo cilíndrico están desfasados lateralmente uno respecto al otro, es especialmente grande el desafío técnico.

Es conveniente en tal caso en particular que la cavidad de la jeringa sea puesta en vacío a través de su orificio para el émbolo. Un dispositivo de acuerdo con esta forma de realización del invento tiene de modo correspondiente a esto una disposición de conexión para efectuar la conexión de una disposición de puesta en vacío con el orificio para el émbolo en la jeringa.

Con el fin de conseguir una circulación del gas de proceso a través del sistema en dirección axial es ventajoso por lo demás especialmente que el gas de proceso sea aportado a través del cono Luer que está situado opuestamente al orificio para el émbolo, o respectivamente a través de la boquilla. Sin embargo, también es posible la configuración

inversa, siendo aportado entonces de manera correspondiente el gas de proceso a través del orificio para el embolo del cuerpo de la jeringa.

Por lo demás, puede ser conveniente llevar a cabo un proceso de revestimiento exterior de la pieza de trabajo. Un dispositivo que está organizado para efectuar el revestimiento exterior de piezas de trabajo comprende, correspondientemente a esto, una disposición para la puesta en vacío por lo menos parcial del entorno de una pieza de trabajo dentro de la cámara del reactor. El proceso de revestimiento exterior puede efectuarse al igual que un proceso de revestimiento interior por medio de un revestimiento con plasma. En este caso está prevista una disposición para la introducción de un gas de proceso en el entorno de la pieza de trabajo dentro de la cámara del reactor. Sin embargo se pueden emplear otros procedimientos de revestimiento, en particular también unos procedimientos de PVD (deposición física desde la fase de vapor) tales como por ejemplo una pulverización catódica o una vaporización. Unas posibles capas funcionales son, por ejemplo, unas capas de protección contra los arañazos o respectivamente de materiales duros. Tales capas funcionales son ventajosas por ejemplo en el caso de unos polímeros y copolímeros ciclo-olefínicos que son muy sensibles frente a los arañazos.

Por lo demás, se pueden depositar unos revestimientos absorbentes o reflectores para determinadas longitudes de ondas, de manera preferida en la región de los IR (infrarrojos) visible o de los UV (ultravioletas). Éstos, entre otras cosas, pueden tener también un efecto decorativo.

Muchos substratos, en particular materiales sintéticos se envejecen bajo una irradiación con luz ultravioleta. La aplicación de una capa reflectora selectiva contra la irradiación con rayos UV o de una capa de material absorbente de los rayos UV sobre la superficie externa del substrato hace posible impedir la degradación del substrato. Otra capa aplicada protectora contra los arañazos puede proteger a la capa funcional óptica y al substrato contra los arañazos. Por consiguiente en un perfeccionamiento del invento se puede depositar interior y/o exteriormente una capa reflectora de los rayos UV y/o absorbente de los rayos UV, que proteja al contenido a la pieza de trabajo o a la propia pieza de trabajo contra una degradación causada por la luz ultravioleta.

De acuerdo con todavía un perfeccionamiento del invento, está previsto que se deposite una capa conferidora de color, de manera preferida una capa que aparezca de color azul. Los productos farmacéuticos son frecuentemente esterilizados con radiaciones, p.ej. con una irradiación con rayos gamma. Mediante la irradiación, el substrato (p.ej. un material sintético o un vidrio) modifica su impresión cromática. Por ejemplo los materiales sintéticos, bajo una irradiación con rayos gamma, se descolorean con frecuencia a un color amarillento. De acuerdo con el estado de la técnica, al material sintético se le añade para esto un colorante, p.ej. un colorante azul, con el fin de compensar esta descoloración en un tono verde aceptado por parte del mercado. Conforme al invento, este colorante puede ser reemplazado por lo menos parcial o completamente mediante una capa funcional óptica, p.ej. mediante un diseño de capas, que da lugar a una impresión cromática azul, de manera tal que después de una irradiación y de una descoloración del material sintético se compense de manera análoga la impresión cromática amarilla o que la llamatividad cromática sea manifiestamente más pequeña que en el caso de materiales sintéticos teñidos.

Con el fin de obtener entre otras cosas un cuadro de presentación más agradable, por lo demás se puede depositar también una capa de azogamiento o supresora de reflejos. Una de tales capas puede ser depositada de igual manera que una capa conferidora de color, reflectora de los rayos UV o de los rayos infrarrojos en forma de un sistema dieléctrico de capas de interferencia de múltiples estratos.

El invento se puede utilizar de una manera muy ventajosa para someter a tratamiento una superficie de material sintético de la pieza de trabajo, de manera preferida de una pieza de trabajo que está constituida a base de un material sintético. Para envases de productos farmacéuticos se están imponiendo cada vez más unos materiales sintéticos, pero estos materiales sintéticos son peores en lo que se refiere a diferentes propiedades por ejemplo en comparación con un vidrio. Así, las propiedades de barrera de un material sintético no son comparables con las de un vidrio, pero también los materiales sintéticos se pueden imprimir y estampar o revestir más difícilmente con otros materiales sintéticos. Estas desventajas se pueden compensar sin embargo mediante unos apropiados tratamientos con plasma, tales como en particular la deposición de unos apropiados revestimientos o la activación de las superficies. De manera preferida se someten a tratamiento unas superficies de material sintético de unas piezas de trabajo que contienen por lo menos uno de los siguientes materiales: unos hidrocarburos policíclicos, tales como p.ej. unos polímeros o copolímeros cíclicos, de manera preferida unos polímeros o copolímeros poliolefínicos cíclicos, de manera especialmente preferida un COC, en particular un Topas® o un COP (polímero cicloolefínico), en particular un Zeonor®, unos policarbonatos, de manera preferida unos policarbonatos que se pueden someter a un tratamiento en un autoclave, tales como un Apec® o de manera especialmente preferida un Makrolon®, unos poliésteres, tales como unos poli(tereftalatos de etileno) (PET), o un PETG (un copoliéster de PET modificado con un glicol), un poliestireno, un polietileno, tal como un MDPE (acrónimo de Medium density Polyethylen = polietileno de densidad mediana), pero en particular un HDPE (acrónimo de High density Polyethylen = polietileno de alta densidad) o un LDPE (acrónimo de Low density Polyethylen = polietileno de baja densidad), un polipropileno, también un polipropileno orientado (o-PP), o un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), un poli(metacrilato de metilo), una PES (poli(éter-sulfona), unos poli(naftalatos de etileno) (PEN), un SAN (copolímero de estireno y acrilonitrilo), unos polímeros que contienen flúor, de manera preferida unos poli(clorotrifluoroetilenos) (PCTFE), de

manera especialmente preferida un Aclar®, un EVOH, una poliamida, preferiblemente una Nylon6®, un PVC, un PVDC (poli(cloruro de vinilideno)), un PMMI, un PA, un ABS, un MABS, un PMP o un PSI.

También se pueden tratar con plasma con el invento unas piezas de trabajo de vidrio o unas superficies de vidrio de piezas de trabajo. De manera preferida se tratan con plasma en tal caso unos vidrios que contienen metales alcalinos, metales alcalino-térreos o aluminio, de manera preferida unos vidrios de borosilicato, tales como por ejemplo un vidrio Iolax, así como también un vidrio metalúrgico, por ejemplo un vidrio cálcico y sódico. Junto a unas piezas de trabajo de vidrio se pueden tratar con plasma asimismo también unas piezas de trabajo de materiales vitrocerámicos o cerámicos.

El dispositivo conforme al invento se coloca preferiblemente de una manera integrable en una línea de producción. En particular, el dispositivo se puede hacer funcionar por lo menos parcialmente en un entorno estéril. En otra forma de realización, el dispositivo tiene varios sitios de revestimiento. Estos pueden ser estructurados de una manera movable, de modo tal que las piezas de trabajo se introducen por una posición de aportación en unos reactores, los reactores se transportan por un camino de transporte a una posición de retirada y allí se retiran, siendo tratadas con plasma las piezas de trabajo entre las posiciones de aportación y de retirada. Por consiguiente, un dispositivo para esta forma de realización del invento tiene unos reactores movibles a lo largo de un camino de transporte, que están destinados al tratamiento con plasma de unas piezas de trabajo, una posición de aportación para la aportación de las piezas de trabajo a los reactores, una posición de retirada para la retirada de las piezas de trabajo desde los reactores, y una disposición para el tratamiento con plasma entre una posición de aportación y otra de retirada, con una disposición para la irradiación de energía electromagnética dentro de la cavidad. El dispositivo está estructurado en tal caso de manera preferible como plato rotatorio o como máquina lineal. En el caso de un plato rotatorio los reactores son transportados en un camino de transporte giratorio, por ejemplo en un carrusel, mientras que en el caso de una máquina lineal los reactores se transportan de forma rectilínea entre una posición de aportación y otra de retirada.

Con el fin de poder llevar a cabo un simultáneo tratamiento con plasma de varias piezas de trabajo se ha manifestado como muy ventajoso en el caso de un tal dispositivo de tratamiento de varios sitios, que los múltiples sitios de revestimiento tengan en cada caso unas fuentes de energía separadas para la puesta a disposición de la energía electromagnética. Por lo demás es favorable que el dispositivo tenga unos recintos preliminares separados para los sitios de trabajo, que están unidos con las zonas de revestimiento y están unidos a una común disposición de generación de vacío, preferiblemente a través de otra cámara adicional, estando dispuestas en los recintos preliminares en cada caso unas disposiciones para la excitación del gas de proceso, las cuales en cada caso están conectadas con unas segundas fuentes de energía separadas.

Con el fin de poder acoplar la energía electromagnética en el gas de proceso, en otra forma de realización del invento está previsto que la disposición para la irradiación de energía electromagnética comprenda por lo menos una de las siguientes disposiciones

- un conductor coaxial,
- un conductor hueco, de manera preferida un conductor hueco rectangular,
- una rendija para el acoplamiento dentro de un reactor de revestimiento,
- una antena, que se puede introducir en la cavidad de una pieza de trabajo,
- una combinación de las precedentes disposiciones, de manera preferida de un conductor hueco rectangular y de un conductor coaxial que está conectado a éste por el lado de la salida.

Puesto que la distribución de campos, en particular en el caso de unas piezas de trabajo que tienen una sección transversal estrecha de la cavidad, con frecuencia es crítica, se aconseja por lo demás prever unos elementos sintonizadores para la optimización del acoplamiento. Por consiguiente, la disposición para la irradiación de energía electromagnética contiene por lo demás de manera preferida uno de los siguientes elementos sintonizadores, un sintonizador de adaptadores (sintonizador de 3 varillas), un distribuidor de cortocircuito, unas piezas constructivas desplazables, que modifican la distribución de los campos electromagnéticos.

Los elementos sintonizadores y las disposiciones de acoplamiento que antes se han mencionado son apropiados en particular para unas fuentes de microondas como fuentes de energía para la generación del plasma en el gas de proceso. Aparte de una fuente de microondas, se puede emplear sin embargo también una fuente de alta frecuencia (fuente de HF) o una fuente de radiofrecuencia (fuente de RF). Como microondas se entienden en este contexto unas ondas electromagnéticas que tienen una frecuencia a partir de 1 GHz. Para unas fuentes de alta frecuencia (fuentes de HF) o unas fuentes de radiofrecuencia (fuentes de RF) se pueden emplear e introducir en la cavidad unos electrodos para la irradiación de energía electromagnética, siendo acoplada la energía mediante aplicación de una corriente eléctrica (alterna) a los electrodos. También para las fuentes de HF o de RF se pueden prever unas disposiciones para la adaptación de la impedancia tal como p.ej. una "caja de cerillas" (Matchbox) con un circuito regulador y unas impedancias variables (capacidades o inductividades).

Como gases de proceso se pueden emplear, entre otros, unos gases portadores o de reacción, tales como unos gases portadores que contienen oxígeno o nitrógeno o que contienen hidrógeno, de manera preferida tomados del conjunto formado por oxígeno, ozono, nitrógeno, amoníaco, óxidos de nitrógeno e hidrógeno.

Con el fin de depositar unos revestimientos se utilizan de manera preferente los siguientes componentes de gases de proceso:

Unos compuestos de silicio inorgánicos u orgánicos, de manera preferida el HMDSO o HMDSN, o el TMDSO o TMCTS o el TEOS o el TMS o el SiCl_4 , el SiH_4 o el tetraisocianato-silano, unos compuestos orgánicos o inorgánicos de aluminio, de manera preferida el cloruro de aluminio, unos compuestos orgánicos de titanio, de manera preferida el TIPT, unos compuestos inorgánicos de titanio, de manera preferida el TiCl_4 , unos hidrocarburos, de manera preferida el acetileno, el metano, el propano o el butano, unos compuestos que contienen flúor, de manera preferida unos hidrocarburos fluorados, unos gases nobles tales como el argón, el helio, el xenón y el criptón.

De manera preferida, un dispositivo conforme al invento tiene en este contexto una disposición de abastecimiento de gases, que tiene por lo menos dos recipientes para diferentes gases, cuya mezcla se utiliza para el tratamiento con plasma.

Con el fin de evitar la inflamación de un plasma en las conducciones de aportación a la cámara del reactor, de acuerdo con un perfeccionamiento del invento está previsto un apantallamiento para la energía electromagnética con el fin de realizar el desacoplamiento de la conducción de aportación a la cámara del reactor para la disposición de puesta en vacío.

En una forma de realización preferida, el dispositivo tiene por lo demás un recinto preliminar para el recinto del reactor, estando conectada la disposición para la puesta en vacío con el recinto preliminar. Con uno de tales recintos preliminares el dispositivo puede ser adaptado rápidamente por un montaje de unas disposiciones de sostén en cada caso adaptadas en el recinto preliminar a diferentes piezas de trabajo que se han de revestir.

Por ejemplo, el dispositivo puede tener un recinto preliminar o un recinto inferior con respecto al recinto del reactor como parte componente de la conducción de aportación. Éste es luego desacoplado con el apantallamiento por lo menos en una parte con respecto al recinto del reactor. El desacoplamiento se efectúa por ejemplo mediante una pieza separadora conductora de la electricidad. Es posible para esto, entre otras partes, una rejilla o un cuerpo metálico con pasos para gases. Un desacoplamiento significa en particular que para el proceso de producción o de revestimiento no llega al recinto inferior con respecto al recinto del reactor, nada de energía o solamente tan poca energía que allí no se puede inflamar ningún plasma mediante la fuente de energía.

Asimismo también se puede efectuar un desacoplamiento con respecto de la fuente de gas. El gas es aportado al recinto del reactor y evacuado a través del recinto preliminar o inferior o de unas conducciones de aportación que están estructuradas de otro modo distinto, a la disposición de puesta en vacío. A partir de la inflamación del plasma en la cavidad de la pieza de trabajo la concentración cuantitativa de sustancias del gas de partida en el recinto inferior es luego reducida manifiestamente, de modo tal que ya no se puede inflamar ningún plasma en las conducciones de aportación, en particular en el recinto preliminar. Por regla general, se emplea una combinación del apantallamiento de la energía electromagnética y del acceso de gas en las conducciones de aportación de manera tal que en primer término un proceso de revestimiento solamente tiene lugar en el recinto del reactor y el recinto inferior es por lo tanto no es revestido de ningún modo o es revestido manifiestamente menos que la pieza de trabajo.

Se ha mostrado de un modo sorprendente que con uno de tales dispositivos de inflamación, que no está dispuesto de ningún modo en la zona del plasma inflamado con él, se consigue una inflamación segura del plasma. Una tal disposición de inflamación puede ser empleada también por lo general en el caso de otros tipos de reactores y de procedimientos para el tratamiento con plasma de piezas de trabajo.

Con el fin de encender la descarga de efluvios se puede prever por ejemplo un electrodo de encendido al que se aplica de manera preferida una alta tensión eléctrica como tensión de corriente continua o alterna. La tensión eléctrica se aplica o bien antes del tratamiento con plasma o respectivamente como muy tarde al comienzo del proceso de revestimiento y conduce a un encendido de la descarga de efluvios. Mediante esta descarga de efluvios a solas, sin embargo, todavía no se inflama ningún plasma en el reactor, más bien se ponen a disposición unas especies excitadas en la zona, en la que se debe de inflamar el plasma. Esto puede efectuarse tanto mediante unos electrones iones que se difunden a partir de la descarga de efluvios, unas partículas neutras excitadas así como también mediante una fotoionización a causa de la luz UV procedente de la descarga de efluvios. A causa de los portadores de cargas libres entonces se hará posible una inflamación más fácil del plasma.

La inflamación del plasma se efectúa tan solo mediante aplicación de la energía procedente de la fuente de energía, por ejemplo de una fuente de microondas. En un perfeccionamiento del invento, la descarga de efluvios se puede controlar con una disposición de vigilancia preferiblemente óptica.

- 5 La descarga de efluvios se enciende en tal caso de manera preferida mediante por lo menos uno de los siguientes parámetros: la descarga de efluvios se inflama en tal caso de manera preferida por medio de por lo menos uno de los siguientes parámetros:

i) mediante una alta tensión eléctrica situada en el intervalo de 0,1 kV - 100 kV.

- 10 Con el fin de encender la descarga de efluvios se puede prever por ejemplo un electrodo de encendido al que se aplica de manera preferida una alta tensión eléctrica como tensión de corriente continua o alterna. La tensión eléctrica se aplica o bien antes del tratamiento con plasma o respectivamente como muy tarde al comienzo del proceso de revestimiento y conduce a un encendido de la descarga de efluvios. Mediante esta descarga de efluvios a solas, sin embargo, todavía no se inflama ningún plasma en el reactor, más bien se ponen a disposición unas especies excitadas en la zona, en la que se debe de inflamar el plasma. Esto puede efectuarse tanto mediante unos electrones iones que se difunden a partir de la descarga de efluvios, unas partículas neutras excitadas así como 15 también mediante una fotoionización a causa de la luz UV que se efectúan por la descarga de efluvios. A causa de los portadores de cargas libres entonces se hará posible una inflamación más fácil del plasma.

La inflamación del plasma se efectúa tan solo mediante aplicación de la energía procedente de la fuente de energía, por ejemplo de una fuente de microondas. En un perfeccionamiento del invento, la descarga de efluvios se puede controlar con una disposición de vigilancia preferiblemente óptica.

- 20 La descarga de efluvios se enciende en tal caso de manera preferida mediante por lo menos uno de los siguientes parámetros: la descarga de efluvios se inflama en tal caso de manera preferida por medio de por lo menos uno de los siguientes parámetros:

i) mediante una alta tensión eléctrica situada en el intervalo de 0,1 kV - 100 kV.

O se conduce un haz de fibras de vidrio a un detector óptico.

- 25 En particular para el tratamiento de pequeñas piezas de trabajo, por ejemplo unos productos farmacéuticos, tales como unos cuerpos de jeringas, unos viales, unos tubitos para la extracción de sangre o unas cápsulas, se puede conseguir por lo demás una disposición especialmente ahorrativa de espacio, cuando la disposición para la irradiación de energía electromagnética dentro de la cámara del reactor comprende un conductor coaxial, teniendo el conductor coaxial un canal que discurre axialmente, a través del cual se puede aportar el gas de proceso. De esta 30 manera se pueden aportar al mismo tiempo la energía electromagnética a través de los conductores coaxiales y el gas de proceso mediante su conductor interior. Una disposición adicional para una aportación de gases puede suprimirse de esta manera. En un perfeccionamiento alternativo del invento, la energía electromagnética puede ser irradiada también mediante un conductor coaxial y la zona de tratamiento se puede poner en vacío mediante el conductor coaxial. En otra forma de realización, se puede prever también todavía una disposición de encendido, en particular un electrodo de encendido para la generación de una descarga de efluvios en el canal a través del conductor interior. Es especialmente preferido disponer el conductor coaxial en dirección axial de la pieza de trabajo que se ha de someter a tratamiento, de manera tal que el conductor coaxial discurre en la dirección axial de la pieza de trabajo. En el caso de una pieza de trabajo con forma cilíndrica o similar a la de un cilindro, tal como por ejemplo un cuerpo de la jeringa, el conductor coaxial transcurre de manera correspondiente preferentemente en dirección a 40 lo largo del eje central del cilindro del cuerpo de la jeringa. De esta manera se obtiene correspondientemente una distribución lo más simétrica que sea posible de los campos en el o junto al cuerpo de la jeringa.

- Por lo demás puede estar previsto un cuerpo de relleno, que rellena por lo menos parcialmente una cavidad de una pieza de trabajo que ha de ser sometida a tratamiento. Por el hecho de que con por lo menos un cuerpo de relleno se rellena por lo menos parcialmente una cavidad de una pieza de trabajo que ha de ser sometida a tratamiento, la 45 distribución de temperaturas sobre la pieza de trabajo puede ser mantenida de una manera más uniforme durante y después del tratamiento con plasma, en comparación con un tratamiento con plasma sin uno de tales cuerpos de relleno. El cuerpo de relleno puede ser al mismo tiempo un elemento de fijación y/o de hermetización del vacío para otra cavidad de la pieza de trabajo. Por ejemplo, en el caso de algunos cuerpos de jeringas está presente un borde que rodea al cono Luer o a la boquilla, el cual forma una cavidad. En esta cavidad se puede formar en ciertas circunstancias asimismo un plasma indeseado. Este efecto puede ser impedido por medio de uno de tales cuerpos de relleno. En particular, para esto el cuerpo de relleno puede estar estructurado para absorber o reflejar una energía electromagnética de alta frecuencia. De manera preferida en tal caso el cuerpo de relleno impide una inflamación de un plasma en el entorno inmediato de la zona rellena. Son apropiados para los cuerpos de relleno - 50 también en combinación - entre otros, unos materiales poliméricos, cerámicos o metálicos. Al mismo tiempo el cuerpo de relleno puede hermetizar al cilindro del cuerpo de la jeringa como otra cavidad adicional y/o a la pieza de trabajo, de manera tal que el cuerpo de relleno actúa como elemento de hermetización y/o fijación. En particular uno de tales cuerpos de relleno puede estar integrado en un conductor interior coaxial. En este caso el cuerpo de relleno

no debe de ser ninguna pieza dispuesta por separado, ésta también puede ser formada por lo menos parcialmente a partir de un segmento del material de conductor interior. Como materiales sintéticos para los cuerpos de relleno son apropiados, entre otros, unos polímeros rígidos tales como por ejemplo un Teflón, un POM o un policarbonato. Si el cuerpo de relleno debe de actuar también como un elemento de estanqueidad, adicional o alternativamente se pueden utilizar también en particular unos elastómeros tales como una silicona, un elastómero de compuesto bromobutílico o un elastómero de poliisopreno y compuesto bromobutílico.

De modo sorprendente se pudo mostrar, además de ello, que la deposición con plasma de unas capas funcionales sobre unos envases de productos farmacéuticos que tienen una estrecha sección transversal, tales como por ejemplo unos cuerpos de jeringas, unos viales, unos tubitos para la extracción de sangre o unas cápsulas, se podía conseguir con unas potencias medias muy pequeñas. De un modo especial, tales recipientes pueden ser revestidos en el caso de un plasma pulsante con unas potencias medias de a lo sumo 300 vatios, incluso de a lo sumo 100 vatios.

Alternativa o adicionalmente, la pieza de trabajo puede ser enfriada durante el tratamiento con plasma también por medio de una corriente de gas. Si por ejemplo se lleva a cabo un proceso de revestimiento interior, la pieza de trabajo puede ser enfriada exteriormente mediante una corriente de gas - en el caso más sencillo una corriente de aire puesta bajo la presión atmosférica - asimismo también en el caso de un revestimiento exterior mediante conducción de una corriente gaseosa a través de la cavidad de la pieza de trabajo se puede llevar a cabo un enfriamiento.

El invento es explicado con mayor detalle a continuación con ayuda de unos ejemplos de realización y haciendo referencia a los dibujos anejos. En tal caso los mismos signos de referencia en los dibujos se refieren a unas partes o piezas iguales o similares.

En estos dibujos muestran:

la Fig. 1 una vista en alzado en sección transversal esquemática de un ejemplo para un reactor de flujo continuo de acuerdo con el invento,

las Fig. 2 y 3 unas disposiciones alternativas con respecto al reactor de flujo continuo que se muestra en la Fig. 1,

la Fig. 4 un reactor de flujo continuo destinado al revestimiento exterior,

las Fig. 5 hasta 7 unas variantes del reactor que se representa en la Fig. 4,

la Fig. 8 una variante de los ejemplos mostrados en las Fig. 1 o 3 con unos electrodos para la alimentación de la energía electromagnética,

la Fig. 9 una variante del reactor mostrado en la Fig. 8 para realizar un proceso de revestimiento exterior,

las Fig. 10a, 10b dos ejemplos de realización para unos reactores de circulación inversa,

las Fig. 11 - 15 unos detalles de conductores interiores coaxiales para la aportación de energía electromagnética,

la Fig. 16 un ejemplo de realización de una instalación de revestimiento en varios sitios,

las Fig. 17 hasta 19 muestran unos perfiles de SIMS-intensidad y período de tiempo de pulverización catódica para los elementos o moléculas de C, O₂, Si así como para la cadena C8 de una jeringa de COC revestida, que ha sido revestida con un sistema de 2 capas que está constituido a base de una capa de agente mediador de adherencia y una capa de barrera. La evolución de los perfiles corresponde en tal caso a la sucesión de capa de barrera inorgánica, capa de agente mediador de adherencia que contiene carbono y sustrato de polímero (copolímero ciclo-olefínico).

Por el concepto de un reactor de flujo continuo se entenderá en lo sucesivo un dispositivo conforme al invento en el que en una cámara del reactor se pone en vacío por lo menos parcialmente una zona de tratamiento, se introduce un gas de proceso en la cavidad de la pieza de trabajo y mediante una energía electromagnética irradiada se puede inflamar un plasma presente en el gas de proceso y producido en la zona de tratamiento, circulando el gas de proceso durante el tratamiento con plasma a través de la zona del revestimiento situada entre extremos opuestos de la zona.

Por el concepto de un reactor de circulación inversa se entiende, por lo demás en el sentido del invento, un reactor en el que el gas del proceso no es hecho entrar por otro orificio que está situado opuestamente por el primer extremo, por un orificio que está conectado con el sistema de vacío, sino que lo es dentro de la cavidad que ha de ser revestida. En tal caso el sitio por el que entra el gas, sin embargo, está alejado de manera preferida por lo menos en 2/3 de la extensión longitudinal de la cavidad desde el orificio junto al primer extremo de la pieza de trabajo. La introducción del gas de proceso se efectúa en tal caso de manera preferida con una cánula que ha sido introducida en la cavidad.

La Fig. 1 muestra, en una sección transversal esquemática, un reactor de flujo continuo 1, que está organizado para efectuar el revestimiento interior de unas piezas de trabajo en forma de cuerpos huecos. En especial, el reactor 1 está ejecutado para efectuar el revestimiento de unos envases de productos farmacéuticos, tales como por ejemplo unos cuerpos de jeringa o unas cápsulas. La Fig. 1 muestra acerca de esto un cuerpo 10 de la jeringa que está dispuesto en la cámara 2 de reactor del reactor 1. El cuerpo 10 de la jeringa comprende un cilindro 11, que desemboca en un orificio 12 para el émbolo, y que rodea a una cavidad cilíndrica 13. Junto al extremo del cilindro 11 que está opuesto al orificio para el émbolo, éste es provisto de un elemento de tapa 14 que tiene un segundo cuerpo moldeado saliente cilíndrico o similar a la de un cilindro, tal como por ejemplo ligeramente cónico, con un más pequeño diámetro y una más pequeña longitud en forma de un cono Luer 15 que tiene un segundo orificio 16. Sobre el cono Luer 15 se encaja la cánula al efectuar la utilización de la jeringa. La Longitud y la altura del cono Luer 15 son de manera preferida más pequeños por lo menos en un 20 % que el diámetro máximo y que la altura del cuerpo 10 de la jeringa. El cono Luer 15 tiene un estrecho diámetro interior a modo de cánula que está comprendido entre 0,01 y 15 mm, de manera preferida entre 0,05 y 4 mm.

El dispositivo 1 que se representa en la Fig. 1 está organizado especialmente para el tratamiento con plasma por el lado interior de tales cuerpos de jeringa 10. El material del cuerpo 10 de la jeringa tiene en tal caso propiedades dieléctricas por lo menos en algunas zonas. El cuerpo de la jeringa está conformado en forma de cilindro o de modo similar a la de un cilindro y tiene típicamente un diámetro exterior máximo comprendido entre 1 mm y 50 mm, de manera preferida entre 3 mm y 30 mm y una altura de 10 mm a 200 mm, de manera preferida de 30 mm a 150 mm.

En el caso de este ejemplo, la energía electromagnética es aportada para la generación de un plasma mediante un conductor coaxial, mostrando la Fig. 1 solamente el conductor interior 20 del conductor coaxial. Con el conductor interior 20 y un elemento de estanqueidad 22 que está colocado junto a él, el cuerpo 10 de la jeringa tanto se fija, como también se hermetiza frente a las zonas circundantes de la cámara 2 de reactor. En el caso de esta forma de realización del invento, se aportan en particular la energía electromagnética a través del conductor coaxial y el gas de proceso a través de un canal 24 que discurre axialmente en el conductor interior 20 del conductor coaxial.

El conductor interior 20 comprime al cuerpo 10 de la jeringa, además de ello, sobre otro elemento de estanqueidad 25 que rodea a un orificio 27 en una placa de separación 26. Con la placa de separación 26, la cámara 2 del reactor es separada de un recinto preliminar 28, que está conectado a una disposición de puesta en vacío no representada. El elemento de estanqueidad 25 que está situado en torno al orificio 27 existente en la placa de fondo, forman en el presente caso por consiguiente una disposición de conexión para la conexión de una disposición de puesta en vacío, que está destinada a la puesta en vacío por lo menos parcial de la cavidad 13 de la pieza de trabajo 10, con el orificio para el embolo de la jeringa.

Tal como se puede ver con ayuda de la Fig. 1, la cavidad 13 del cuerpo 10 de la jeringa es puesta en vacío a través de un orificio que está situado junto a un primer extremo - que aquí, de modo correspondiente, es el orificio 12 para el émbolo - y el gas de proceso es introducido a través de otro orificio, a saber el orificio 16 existente en el cono Luer 15 - junto al segundo extremo del cuerpo 10 de la jeringa, que está opuesto al primer extremo. De esta manera el gas de proceso circula durante el proceso de revestimiento a través de la cavidad 13 en dirección axial a lo largo de toda su longitud. A causa de la disposición axialmente simétrica del cono Luer 15, de la pared de cilindro y del orificio para el embolo se llega también a un flujo axialmente simétrico del gas de proceso a través de la cavidad 13 del cuerpo 10 de la jeringa.

El plasma presente dentro de la zona de tratamiento, que aquí es por lo tanto la cavidad 13, se inflama por lo demás mediante una disposición de inflamación. La disposición de inflamación comprende en este caso una disposición para la excitación de un gas en el recinto preliminar 28 que está separado de la cámara del reactor. En especial, la disposición de inflamación es en el presente caso un electrodo de encendido 29 que está dispuesto dentro del recinto preliminar 28, con el cual se enciende la descarga de efluvios y por consiguiente se excita al gas que se encuentra dentro del recinto preliminar. Una inflamación en la zona de revestimiento, que por lo tanto es aquí el interior del cuerpo 10 de la jeringa, puede efectuarse sin embargo solamente cuando al mismo tiempo se irradia una energía electromagnética, por ejemplo de microondas, con una frecuencia de 2,45 GHz a través del conductor coaxial. La inflamación por medio de la descarga de efluvios que se quema en el recinto preliminar 28, se efectúa asombrosamente a pesar de que el recinto preliminar 28 y la cámara del reactor se han separado entre sí a través de la pared separadora 26 y la corriente gaseosa circula en dirección opuesta a causa de la puesta en vacío. Además de esto, está previsto todavía un apantallamiento 30 para la energía electromagnética con el fin de desacoplar la conducción de aportación de la cámara 2 del reactor con la disposición de puesta en vacío, que

reprime la penetración de las ondas electromagnéticas en el recinto preliminar 28, con el fin de evitar una inflamación de un plasma en esta zona. La inflamación mediante la descarga de efluvios no es influenciada también, o por lo menos no es influenciada esencialmente, mediante un tal apantallamiento. Se puede comprobar ventajosamente, con una disposición de vigilancia 23 si se había encendido una descarga de efluvios. Esta disposición puede comprender por ejemplo uno o varios fotodiodos, que captan ópticamente la luz de la descarga de efluvios.

En las Fig. 2 y 3 se representan unas disposiciones alternativas de un reactor de flujo continuo 1 que se representa como en la Fig. 1.

En el caso del ejemplo que se representa en la Fig. 2, el gas de proceso es aportado asimismo a través del cono Luer 15, es decir el más estrecho de los dos orificios 12, 16. La disposición de conexión para efectuar la conexión de la zona de tratamiento, que aquí es asimismo el espacio interior 13 del cuerpo 10 de la jeringa, comprende en el caso de esta forma de realización del invento un elemento de conexión 31 que está unido con el conductor interior 20 de un conductor coaxial y que está provisto de un elemento de estanqueidad 25 que hermetiza al orificio 12 para el émbolo del cuerpo 10 de la jeringa frente al resto del recinto 2 del reactor. Por consiguiente, en el presente caso, el gas de proceso no es aportado a través del conductor coaxial sino que es evacuado a través de éste, así como el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío.

En el caso del ejemplo que se representa en la Fig. 3, la energía electromagnética es conducida preferiblemente con un conductor hueco 33, de manera preferida un conductor hueco rectangular, y una rendija 34 que se desemboca en el recinto 2 del reactor, en lugar de con un conductor coaxial. Un tubo dieléctrico hermetiza a la parte interna de la cámara 2 del reactor con el cuerpo 10 de la jeringa con respecto de la parte exterior, pudiendo las ondas electromagnéticas que salen desde la rendija 34 pasar a través del tubo 36. En lugar del, o adicionalmente al, tubo dieléctrico 36 se puede emplear también una ventana dieléctrica en la rendija 34. La irradiación de las ondas electromagnéticas no se efectúa en el presente caso en la dirección axial del cuerpo 10 de la jeringa sino por una parte lateral. De manera preferida se emplea una fuente de HF o RF en vinculación con el conductor hueco.

El cono Luer 15 del cuerpo 10 de la jeringa es conectado con un elemento de conexión 31 y un elemento de estanqueidad 22 de un modo estanco con un abastecimiento de gases. Por lo demás la estructura que comprende un recinto preliminar 28 conectado a una disposición de puesta en vacío, un electrodo de encendido 29 y un apantallamiento 30, es similar a la del ejemplo que se representa en la Fig. 1.

La Fig. 4 muestra una variante de un reactor de flujo continuo 1 para el proceso de revestimiento exterior de piezas de trabajo. También en el presente caso se representa, como la pieza de trabajo que se ha de revestir, un cuerpo 10 de la jeringa, pero evidentemente, se pueden tratar con plasma, en particular revestir con plasma con una tal disposición, también otros tipos de piezas de trabajo, también las que no tienen forma de cuerpos huecos. El cuerpo de la jeringa es hermetizado, para efectuar el proceso de revestimiento exterior, tanto junto al orificio para el émbolo como también por el cono Luer, con unos elementos de estanqueidad 42 o respectivamente 44, con respecto del restante recinto 2 del reactor, que en este caso forma la zona de tratamiento. En particular la cavidad 13 del cuerpo 10 de la jeringa puede permanecer durante el tratamiento con plasma bajo la presión atmosférica, mientras que el recinto 2 situado en las inmediaciones del reactor es puesto en vacío a través de la disposición de puesta en vacío que está conectada con el recinto preliminar 28. En este ejemplo, el recinto preliminar 28 no está separado, por medio de una pared separadora sino solamente por medio de un apantallamiento 30, con respecto del recinto 2 del reactor.

A través de dos o más canales de abastecimiento 38 con unos distribuidores 39 de gases, que están conectados a ellos, el gas de proceso se introduce en la zona de tratamiento y se succiona, pasando a través del apantallamiento 30 y del recinto preliminar 28, con la disposición de puesta en vacío. La energía electromagnética es aportada en este ejemplo a partir de la misma dirección que la del gas de proceso. Una ventana dieléctrica 40 hermetiza en tal caso a la cámara 2 del reactor de un modo estanco al vacío, pero transparente para las ondas electromagnéticas que se introducen. También en el caso de este ejemplo, el gas de proceso circula a través de la zona de tratamiento entre dos extremos opuestos.

La Fig. 5 muestra una variante con respecto al ejemplo que se representa en la Fig. 4. En el caso de esta variante, el gas de proceso es aportado lateralmente para un tratamiento exterior tal como en particular un revestimiento exterior de la pieza de trabajo. Para esto, en la cámara 2 del reactor están abiertos unos orificios laterales 46, que están provistos de unos apantallamientos 48 contra la penetración de ondas electromagnéticas en el sistema de aportación de gases. De una manera alternativa o adicional, los apantallamientos pueden actuar también como distribuidores de gases.

La variante que se representa en la Fig. 6 está estructurada a su vez como un reactor de flujo continuo. La aportación de gases y el sistema de vacío con un recinto preliminar 28 y un apantallamiento 30 corresponden al ejemplo que se representa en la Fig. 4. A diferencia con respecto del ejemplo que se muestra en la Fig. 4, sin embargo, se aporta una energía de microondas a través de un conductor coaxial 19 que está provisto de un

conductor interior 20 y conductor exterior 21. El cuerpo 10 de la jeringa está unido estancamente con el conductor hueco 19 por medio de un elemento de estanqueidad 25 con el orificio 12 para el émbolo. Junto al conductor interior 20 del conductor está conectada una antena 50, que es introducida en la cavidad 13 del cuerpo 10 de la jeringa. La antena 50 procura en tal caso una mejor introducción y una distribución más homogénea de los campos electromagnéticos.

La Fig. 7 muestra un reactor 1, que está estructurado tanto para un revestimiento interior como también para un revestimiento exterior del cuerpo 10 de la jeringa. En este caso el proceso de revestimiento interior se lleva a cabo con un gas de proceso que circula a través de la zona de tratamiento interna, es decir la cavidad 13 del cuerpo de la jeringa con un gas de proceso que circula a través de los extremos opuestos. En lo especial el gas de proceso para revestimiento interior es rellenado a través de un elemento de conexión 31 con un canal de abastecimiento y un elemento de estanqueidad 22 en el cono Luer 15 del cuerpo 10 de la jeringa y se evacúa por succión de nuevo por el extremo opuesto, es decir el orificio 12 para el émbolo. Para esto, el orificio 12 para el émbolo está unido a través de un elemento de estanqueidad 25 con un tubo 52 que discurre a través del recinto preliminar 28, el cual está conectado con una primera disposición de puesta en vacío "Vacío 1". Con el fin de reprimir una penetración de los campos electromagnéticos en el tubo, está dispuesto en el tubo un apantallamiento 32 separado.

La aportación de gas y la evacuación para el gas de proceso que ha sido introducido en el recinto del reactor dentro del entorno de la rendija para un tratamiento exterior, así como la aportación de la energía electromagnética a través de una ventana 40 estanca al vacío que es transparente para la RF, la HF o las microondas, corresponden en el presente caso al ejemplo que se muestra en la Fig. 5.

La Fig. 8 muestra una variante de un reactor de flujo continuo, que es similar al de los ejemplos que se muestran en la Fig. 1 ó 3. La cavidad 13 del cuerpo 13 de jeringa es atravesada, igual que en el caso de los ejemplos que se muestran en la Fig. 1 ó 3 por el gas de proceso en una dirección axial entre el cono Luer 15 y el orificio 12 para el émbolo. En lugar de una irradiación de la energía electromagnética a través de unos conductores coaxiales o huecos, en el caso del ejemplo que se muestra en la Fig. 8, sin embargo, se genera un campo electromagnético entre dos electrodos 56, 58, los cuales están conectados a un generador de alta frecuencia 54. De modo adicional pueden estar previstos todavía uno o varios elementos sintonizadores 60. La cámara del reactor puede ser formada, igual a como en el caso de este ejemplo, a través de la cavidad 13 del cuerpo 10 de la jeringa propiamente dicho.

La Fig. 9 muestra una variante de la disposición mostrada en la Fig. 8, que está organizada para un proceso de revestimiento exterior de unas piezas de trabajo, tales como el cuerpo de la jeringa que se ha representado. También esta variante está estructurada como un reactor de flujo continuo, siendo introducido el gas de proceso por un lado de la cámara 2 del reactor a través de dos o más canales de abastecimiento 38 con unos distribuidores 39 de gases que están conectados a ellos en la zona de tratamiento y evacuado por succión de nuevo a través de unos orificios que están dispuestos en la placa de separación enfrentada entre la cámara 2 del reactor y el recinto preliminar 28. Las paredes laterales de la cámara del reactor son formadas mediante un tubo dieléctrico 36 o pueden tener alternativamente unos elementos de pared dieléctricos, de manera tal que el campo de alta frecuencia radiado por los electrodos 56, 58 puede penetrar a través del recinto 2 del reactor. La cavidad 13 de la jeringa está hermetizada con unos elementos de estanqueidad 42, 44 y puede ser mantenido a la presión atmosférica, mientras que la zona de tratamiento, es decir las zonas de la cámara 2 del reactor, que rodean al cuerpo 10 de la jeringa, están puestas en vacío.

Las Figs. 10a y 10 b muestran dos variantes de reactores de circulación inversa. El reactor que se muestra en la Fig. 10a es similar en su constitución al reactor de flujo continuo que se muestra en la Fig. 1. A diferencia del ejemplo que se muestra en la Fig. 1, el gas de proceso, sin embargo, no es dejado entrar en la cavidad 13 a través del cono Luer 15. El cono Luer está en este ejemplo, más bien, hermetizado con un elemento de estanqueidad con respecto a la restante cámara 2 del reactor. La aportación del gas de proceso se efectúa en el presente caso a través de una cánula 64, que penetra en la cavidad 13 a través del orificio 12 para el émbolo. La cánula penetra en tal caso, por lo menos en 3/4, de manera preferida en 9/10, de manera especialmente preferida en 95/100, de la extensión longitudinal de la cavidad 13, dentro del cuerpo de la jeringa.

De modo adicional, mediante un apantallamiento metálico que rodea a la base del cuerpo de la jeringa con el orificio para el émbolo, la energía electromagnética irradiada es apantallada localmente por lo menos parcialmente de unas zonas de la cavidad 13 mediante éste. De esta manera se impide que localmente en este sitio se pueda formar un plasma que se quema especialmente en caliente, que puede dañar al cuerpo 10 de la jeringa. Esta medida técnica se puede emplear evidentemente también en las demás formas de realización que se representan en las Figuras.

El ejemplo que se muestra en la Fig. 10b muestra un reactor que está estructurado para un proceso de revestimiento interior y exterior del cuerpo 10 de la jeringa. El reactor se asemeja en su constitución al ejemplo que se muestra en la Fig. 7, siendo aportado el gas de proceso, en el ejemplo que se muestra en la Fig. 10b, para el tratamiento interior a través de una cánula 64 que penetra en la cavidad 13.

La Fig. 15 muestra unos detalles de un reactor con aportación de energía electromagnética a través de un conductor coaxial. El conductor exterior no se representa por motivos de sencillez en la exposición. El conductor interior 20 tiene un canal 70 que discurre axialmente, por medio del cual el gas de proceso se puede introducir a través del orificio 16 en el espacio hueco o interior 13 del cuerpo 10 de la jeringa. Para la producción de una conexión hermetizante con el orificio 16 del cono Luer 15, está previsto un elemento de estanqueidad 72 que cierra a un canal 70 situado en el lado interior. Éste, así como también los otros elementos de estanqueidad, están fabricados de manera preferente a base de un material flexible, en particular a base de un material elastómero, tal como un caucho de silicona, un elastómero bromobutílico, o un elastómero bromobutílico con poliisopreno.

Un tal conductor coaxial se puede utilizar entonces por ejemplo para el reactor que se representa en la Fig. 1. Asimismo, sin embargo, también la zona de tratamiento se puede poner en vacío a través del conductor coaxial, estando el canal 79 que discurre axialmente conectado entonces a una disposición de puesta en vacío.

El cuerpo 10 de la jeringa tiene en este ejemplo todavía otra cavidad 80, que es formada entre un borde 82 que circunda periféricamente sobre el elemento de cubierta 14 del cuerpo de la jeringa y sobre el cono Luer 15. Esta cavidad puede ser evacuada por bombeo solamente con dificultades. De esta manera, se puede formar un plasma indeseado también en esta cavidad 80 al introducir por irradiación las ondas electromagnéticas para el proceso de revestimiento con plasma. Con el fin de evitar esto, el conductor interior 20 tiene un cuerpo de relleno 84 integrado, que es introducido en la cavidad 80, al efectuar el asentamiento del conductor interior 20 y la fijación del cuerpo 10 de la jeringa, y que rellena por lo menos parcialmente a ésta. El cuerpo de relleno 84 puede estar hecho por ejemplo a base de un material dieléctrico, tal como un material sintético, por ejemplo unos polímeros, o un material cerámico o también un material metálico, con el fin de absorber o reflejar una energía electromagnética de alta frecuencia y de este modo impedir una inflamación de un plasma en el entorno inmediato de la zona rellena. Mediante el cuerpo de relleno 84 se hace más uniforme la distribución de las temperaturas sobre la pieza de trabajo durante el, y después del, tratamiento con plasma, en comparación con un tratamiento con plasma sin un tal cuerpo de relleno.

El conductor interior 20 tiene además de ello todavía un collarín 86 que rodea al cilindro 11 del cuerpo 10 de la jeringa a lo largo de una parte de su longitud axial. Este collarín actúa como un apantallamiento, con el fin de apantallar localmente a la energía electromagnética irradiada con respecto de ciertas zonas de la cavidad de la pieza de trabajo. De esta manera se impide que en el estrecho cono Luer 15 se queme un plasma demasiado caliente, que puede dañar a la pieza de trabajo.

En el caso de la variante que se representa en la Fig. 12, el cuerpo de relleno forma al mismo tiempo un elemento de estanqueidad para la hermetización de la cavidad 13 y una conexión hermetizante junto al canal 70. De manera preferida, el cuerpo de relleno 84 se produce en este caso a base de un material elastómero, en particular de un caucho de silicona, de un elastómero bromobutílico o de un elastómero bromobutílico con poliisopreno.

En caso de la otra variante que se muestra en la Fig. 13, de un modo similar al ejemplo que se representa en la Fig. 11, está previsto un elemento de estanqueidad 74 separado. A diferencia de lo que se muestra en la Fig. 11 el elemento de estanqueidad de forma anular 74 se asienta aquí sin embargo no sobre el cono Luer 15 sino sobre el borde circundante 82.

En el caso de la variante que se muestra en la Fig. 14, el cuerpo de relleno 84 no es ninguna pieza separada, sino que está formado a base de un segmento del material propiamente dicho del conductor interior.

La Fig. 15 muestra un ejemplo de realización para un revestimiento con un reactor de circulación inversa, tal como se representa por ejemplo en la Fig. 10a. La cánula para la aportación del gas de proceso no está representada en este ejemplo por motivos de sencillez de exposición.

El conductor interior tiene una cavidad 88 que está formada por un collarín 86 igual que en los ejemplos precedentes. El cuerpo 10 de la jeringa es introducido en la cavidad con el cono Luer 15, de manera tal que el collarín 86 rodea al cilindro 11 parcialmente y apantalla parcialmente la zona de la cavidad 13 en el cono Luer 15. El orificio 16 en el cono Luer 15 está hermetizado con un elemento de estanqueidad 44, igual que en el caso del ejemplo que se muestra en la Fig. 10a. Un relleno de la cavidad 80 puede suprimirse en el caso de este ejemplo, puesto que el entorno del cuerpo 10 de la jeringa permanece a la presión atmosférica y es puesto en vacío solamente por el lado interior.

La Fig. 16 muestra un ejemplo de realización de un dispositivo de acuerdo con el invento que está estructurado como una instalación de revestimiento en varios sitios. Una instalación de revestimiento en varios sitios, tal como se representa como ejemplo en la Fig. 16, puede estar organizada para efectuar un revestimiento simultáneo de varias piezas de trabajo. El ejemplo que se muestra en la Fig. 16 tiene en especial cuatro reactores 100, pero se pueden emplear también por ejemplo dos o más reactores. Los reactores están estructurados de manera preferida como reactores de flujo continuo. La instalación tiene una fuente de abastecimiento 110 que está provista de una disposición de regulación para la puesta a disposición de un medio circulante o de una mezcla de medios

circulantes, preferiblemente de dos medios circulantes diferenciables - o respectivamente de unas mezclas de gases de proceso. De esta manera se pueden depositar mediante un proceso de revestimiento con plasma por ejemplo secuencialmente un revestimiento mediador de adherencia y un revestimiento de barrera. A través de las válvulas 112 situadas junto a los reactores, se pueden introducir por separado en los reactores 100 los gases o las mezclas de gases que se han puesto a disposición por la fuente de abastecimiento 110. Para la puesta a disposición de las mezclas de medios circulantes, la disposición de abastecimiento tiene varios recipientes 95 para gases, que están unidos con dos válvulas de regulación 99 a través de unos reguladores del flujo másico 97. Los reactores 100 con los sitios de revestimiento tienen en cada caso unas fuentes de energía 101 en cada caso separadas. Esto evita un comportamiento diafónico al realizar el simultáneo proceso de revestimiento. Por lo demás, para cada reactor 100 está previsto un recinto preliminar 28 separado con una disposición de inflamación que no se representa. La disposición de inflamación es de manera preferida un electrodo de encendido representado como en la Fig. 1. En este caso, las disposiciones de inflamación están equipadas asimismo de nuevo con unas fuentes de energía en cada caso separadas para la excitación de la descarga de efluvios en los respectivos recintos preliminares. También esto impide una diafonía entre los reactores. Los recintos preliminares 28 y con ello también los reactores 100 están unidos a través de otra cámara 105 en común con una disposición de generación de un vacío, lo cual disminuye el gasto en aparatos, sin provocar un comportamiento de diafonía en el caso de un proceso de revestimiento simultáneo. Una disposición de regulación 92 regula la potencia de bombeo de la disposición 90. Para la vigilancia de la puesta en vacío y de la cantidad resultante del gas de proceso están previstos, en la cámara 105 común y en la conducción de aportación a la disposición 90 de generación de un vacío, unos dispositivos medidores de la presión 93.

El invento es explicado seguidamente de modo adicional con ayuda de unos ejemplos de realización para unos procedimientos de revestimiento.

En el caso de los ejemplos de realización que se exponen en lo sucesivo, en primer lugar se enciende una descarga de efluvios en un recinto inferior por medio de la cual no se efectúa todavía ninguna deposición de capas sobre el sustrato. Tan solo mediante un acoplamiento de energía de alta frecuencia en el reactor de revestimiento se inflama, mediante esta descarga de efluvios, el plasma en el reactor de revestimiento. Para la descarga de efluvios se utiliza en este contexto en los mencionados ejemplos una corriente eléctrica que está comprendida en el intervalo de 5 mA-50 mA y una frecuencia que está comprendida en el intervalo de 10-25 kHz. La descarga de efluvios está regulada en cuanto a la corriente eléctrica. La alta tensión eléctrica utilizada está situada entre 0,5 y 2 kV.

Ejemplo de realización 1a: Procedimiento de PECVD, revestimiento interior con un reactor de flujo continuo

Una jeringa hecha a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefinico cíclico), que tiene un volumen de 1 ml con una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm, y con un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y con un diámetro interior del orificio de 2 mm, se introduce en el reactor que se ha descrito en la Fig. 1 con la sección transversal grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad. A continuación, el lado superior del reactor es acercado y, al cerrar el reactor, la jeringa es hermetizada de un modo estanco al vacío por su lado superior. La contrapresión asegura que la jeringa se apoye de un modo estanco al vacío también por el lado inferior. A continuación, el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base < 0,05 mbar. El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento. Mientras que por la parte inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través del lado que tiene la sección transversal estrecha, es decir en el cono Luer de la jeringa, se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HDMSO de 3,4 sccm y un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,55 mbar. En este modo de funcionamiento de flujo continuo se ajusta un flujo continuo, en el que el gas circula paralelamente al eje de simetría desde la sección transversal estrecha hasta la sección transversal ancha. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, no se efectúa todavía ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se haya introducido y a energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 57 vatios, a través del conductor de ondas en el recinto de reacción, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

La jeringa es revestida, durante el proceso, por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia durante un primer período de tiempo de revestimiento de 1,0 s y con un espesor de capa de 40 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas. A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que se conduce dentro del espacio interior de la jeringa una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano (HMDSO) y oxígeno con un flujo de HMDSO de 0,2 sccm y un flujo de oxígeno de 39,8 sccm a una presión de 0,8 mbar.

Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas, con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 30,8 W, a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica durante un segundo período de tiempo de 55,4 s y con un espesor medio de capa de 30 nm.

5 Hacia el final del proceso de revestimiento, se detiene la energía de microondas, y se interrumpe la aportación del gas de proceso. En una pausa de enfriamiento se interrumpe el proceso de revestimiento y la jeringa se enfría a la temperatura ambiente. A continuación, después de una renovada puesta en vacío se aplica una 3ª capa de barrera inorgánica con los mismos parámetros de proceso y con el mismo espesor medio de capa de 30 nm, de una manera tal que todo el espesor medio de barrera sea de 60 nm. Hacia el final del proceso el espacio interior de la jeringa es

10 inundado a la presión atmosférica.

Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,0018 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bares})$ mientras que las jeringas no revestidas poseen una permeación del oxígeno de $0,0074 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bares})$, de manera tal que la mejoría de la barrera para el oxígeno es mejor que el factor de 4.

15 Ejemplo de realización 1b: Reactor de flujo continuo, revestimiento del cono Luer:

De una manera análoga a la del Ejemplo 1a, una jeringa de COC con una capacidad de 1 ml se reviste interiormente en el reactor de flujo continuo.

Etapa 1:

20 En este contexto, en el caso del cono Luer de la jeringa se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 3,4 sccm y un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, no se efectúa todavía ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con

25 una potencia media de impulsos de 57 vatios a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa es revestida durante el proceso por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia durante un primer período de tiempo de revestimiento de 0,9 s. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas.

30 Etapa 2:

A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que se conduce dentro del espacio interior de la jeringa una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano (HMDSO) y oxígeno con un flujo de HMDSO de 0,6 sccm y un flujo de oxígeno de 39,4 sccm a una presión de 0,15 mbar. Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante desde la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 30,8 W,

35 se inflama en el interior de la jeringa un plasma y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica durante un segundo período de tiempo de revestimiento de 47 s.

Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas y se interrumpe la aportación del gas de proceso. En una fase de enfriamiento, el cuerpo de la jeringa es inundado con nitrógeno por el lado interior y a continuación se pone de nuevo en vacío. A continuación se repite la etapa 2 mediando conservación del mismo período de tiempo de revestimiento. Hacia el final del proceso, el espacio interior de la jeringa es inundado a la presión atmosférica.

40

Mediante una espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) – con perfilamiento de profundidad se investigó en 3 posiciones el cuerpo de la jeringa que ha sido revestido de esta manera. En las Fig. 17 hasta 19 se representan los perfiles de tiempo de pulverización catódica y de intensidad SIMS en tres diferentes sitios del cuerpo de la jeringa revestido. En este caso la Fig. 17 muestra un tal perfil en la zona del orificio que tiene un diámetro grande ("posición de 15 mm"), la Fig. 18 muestra un tal perfil en la zona del centro del cilindro de la jeringa ("posición de 40 mm") y la Fig. 19 muestra un tal perfil junto al canal estrecho del cono Luer de la jeringa ("posición de 59 mm"). Se representan las evoluciones para los elementos/compuestos C, Si, O₂ y la cadena C8. La transición desde el sistema de capas al sustrato se puede reconocer con ayuda de la disminución de la intensidad en los perfiles de tiempo de pulverización catódica de Si y O. Las evoluciones diferentes para los perfiles de tiempo de pulverización catódica de C y C8 son causadas por la capa de un agente mediador de adherencia que contiene carbono.

45

Basándose en los datos de los perfilamientos de profundidad, tal como se representan en las Fig. 17 hasta 19, se determina el espesor de capa relativo local del sistema global. Para esto se determina el período de tiempo de pulverización catódica τ , en la que han descendido a la mitad de la intensidad los perfiles de tiempo de pulverización

50

catódica SIMS de Si o respectivamente O en la capa. Los espesores de capa relativos normalizados d_{rel} se establecen en este caso a partir de la relación de los períodos de tiempo τ_1 y τ_{ref} que se habían determinado:

$$d_{rel} = D_1 / D_{ref} = \tau_1 / \tau_{ref}$$

correspondiendo D_1 y D_{ref} a los espesores de capa locales absolutos. Como posición de referencia se escogió en tal caso la "posición de 40 mm".

Se establecen como espesores relativos:

Posición	Espesor relativo d_{rel} (%)
15 mm (en el orificio)	60
40 mm (en el centro)	100
59 mm (en el cono Luer)	93

En particular mediante estos análisis se muestra que el estrecho canal de Luer de la jeringa se puede revestir por el lado interior y que en el caso del reactor de flujo continuo se alcanza una muy buena uniformidad de las capas: La diferencia de espesores entre el cono Luer (59 mm) y el centro del cilindro (40 mm) es solamente de 93 % / 100 %.

10 Ejemplo de realización 1c: Procedimiento de PECVD, revestimiento interior con un reactor de flujo continuo, capas alternas de múltiples estratos

i) Sistema de capas I:

Una jeringa hecha a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico) que tiene un volumen de 1 ml con una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm, y con un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y con un diámetro interior del orificio de 2 mm, se introduce en el reactor que se ha descrito en la Fig. 1 con la sección transversal grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad. A continuación, el lado superior del reactor es acercado y, al cerrar el reactor, la jeringa es hermetizada de un modo estanco al vacío por su lado superior. La contrapresión asegura que la jeringa se apoye de un modo estanco al vacío también por el lado inferior.

Etapa 1) A continuación el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base < 0,05 mbar. El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento. Mientras que por el lado inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través del lado que tiene la sección transversal estrecha, es decir por el cono Luer de la jeringa, se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 3,4 sccm y un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo que, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 57 vatios a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

La jeringa es revestida durante el proceso por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia que tiene un espesor medio de capa de 40 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene e interrumpe la energía de microondas.

Etapa 2:

A continuación, sigue un período de tiempo de cambio de gases, en el que una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano (HMDSO) y oxígeno se conduce al espacio interior de la jeringa con un flujo de HMDSO de 0,6 sccm y un flujo de oxígeno de 39,4 sccm a una presión de 0,15 mbar.

Tan pronto como se ha introducido en el recinto interior del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 30,8 W, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica que tiene un espesor medio de capa de 100 nm. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas y se interrumpe la aportación del gas de proceso.

El sistema de 2 capas (de 40 nm / 100 nm), que se ha producido tal como precedentemente se ha descrito, muestra las siguientes propiedades: Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de 0,0004 cm³ / (Pckg d 0,21 bar), mientras que las jeringas no revestidas tienen una permeación del oxígeno de 0,0074 cm³ / (Pckg d 0,21bar) de manera tal que la mejoría de las barreras para el oxígeno se presenta en un factor de 20.

Unas mediciones de la permeación del vapor de agua a 38 °C, y una humedad del aire de 90 % dan como resultado que las jeringas revestidas tienen una permeación del vapor de agua de 0,05 mg/ (Pckg. d), mientras que las jeringas no revestidas poseen una permeación de vapor de agua de 0,11 mg/ (Pckg. d), de manera tal que la mejoría de las barreras para el vapor de agua está situada en un factor de 2.

5 ii) Sistema de capas II, multicapas a base de 6 capas (40 nm / 100 nm / 40 nm / 100 nm / 40 nm / 100 nm):

De una manera análoga al sistema de capas I se aplican las capas, pero se repiten todavía dos veces las etapas 1) y 2), de manera tal que en total se aplica un sistema de capas alternas a base de 3 capas orgánicas y 3 capas inorgánicas.

10 Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de 0,00011 cm³ / (Pckg d 0,21 bar) mientras que las jeringas no revestidas poseen una permeación del oxígeno de 0,0074 cm³ / (Pckg d 0,21 bar), de manera tal que la mejoría de las barreras para el oxígeno está situado en el caso de un factor de 70. Como consecuencia de esto mediante el revestimiento de capas múltiples (Multilayer) con 6 capas del sistema de capas II la barrera para el oxígeno se mejora esencialmente de modo más alto que en el caso del sistema de capas I que se compone de 2 capas.

15 Unas mediciones de la permeación del vapor de agua a 38 °C, con una humedad relativa del aire de 90 % dan como resultado que las jeringas revestidas tienen una permeación del vapor de agua de 0,041 mg/ (Pckg. d). Por el contrario las jeringas no revestidas muestran una permeación del vapor de agua de 0,11 mg/ (Pckg. d), de manera tal que la mejoría de las barreras para el vapor de agua está situada en un factor de 2,7.

20 Ejemplo de realización 1d: Procedimiento de PECVD, revestimiento interior con un reactor de flujo continuo, de bajo caudal y una más alta barrera para el vapor de agua

25 Una jeringa hecha a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico) que tiene un volumen de 1 ml con una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm, y con un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y con un diámetro interior del orificio de 2 mm, se introduce en el reactor que se ha descrito en la Fig. 1 con la sección transversal grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad. A continuación, el lado superior del reactor es acercado y, al cerrar el reactor, la jeringa es hermetizada de un modo estanco al vacío por su lado superior. La contrapresión asegura que la jeringa se apoye de un modo estanco al vacío también por el lado inferior.

30 Etapa 1): A continuación el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta se alcance una presión de base < 0,05 mbar. El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento. Mientras que por el lado inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través del lado que tiene la sección transversal estrecha, es decir por el cono Luer de la jeringa, se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 3,4 sccm y un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo que, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 57 vatios a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

La jeringa es revestida durante el proceso por el lado interior con una tercera capa de un agente mediador de adherencia que tiene un espesor medio de capa de 40 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene e interrumpe la energía de microondas.

45 Etapa 2): A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases, en el que una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano (HMDSO) y oxígeno se conduce al espacio interior de la jeringa con un flujo de HMDSO de 0,3 sccm y un flujo de oxígeno de 19,7 sccm a una presión de 0,15 mbar.

50 Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 30,8 W, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica que tiene un espesor medio de capa de 100 nm durante un período de tiempo de revestimiento de 245,4 s. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas y se interrumpe la aportación del gas de proceso.

Etapa 3:

Una tercera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano se introduce con un flujo de HMDSO de 14 sccm y un flujo de oxígeno de 6 sccm a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 57 vatios a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

- 10 La jeringa, es revestida durante el proceso por el lado interior con una tercera capa orgánica de silicio que tiene un espesor medio de capa de 100 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas.

- 15 Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,0016 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que las jeringas no revestidas tienen una permeación del oxígeno de $0,0074 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, de manera tal que la mejoría de las barreras para el oxígeno está situada en un factor de 4,8.

- 20 Unas mediciones de la permeación del vapor de agua a 38 °C y una humedad relativa del aire de 90 % dan como resultado que las jeringas revestidas tienen una permeación del vapor de agua de 0,02 mg / (Pckg. d), mientras que las jeringas no revestidas poseen una permeación del vapor de agua de 0,11 mg / (Pckg. d), de manera tal que la mejoría de las barreras para el vapor de agua está situada en un factor de 5.5.

- 25 Como otra referencia se revistieron unas jeringas de una manera exactamente igual que en este ejemplo de realización, pero en el caso de la etapa 2 la segunda capa de barrera inorgánica se depositó con un flujo total de 40 sccm mediando mantenimiento de la misma concentración de HMDSO y mediando mantenimiento del espesor de capa. A 38 °C y una humedad relativa de 90 % la permeación del vapor de agua de esta capa está situada en 0,05 mg/ (Pckg. d). Por consiguiente, la barrera para el vapor de agua es manifiestamente peor que en el caso del revestimiento de barrera con el más pequeño flujo total de 20 sccm en la segunda etapa del proceso.

Ejemplo de realización 1e: Procedimiento de PECVD, producción de una barrera que está constituida a base de tetrametildisiloxano (TMDSO), un agente mediador de adherencia y una tercera capa mediante hexametildisiloxano (HMDSO):

- 30 Una jeringa hecha a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico) que tiene un volumen de 1 ml con una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm, y con un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y con un diámetro interior del orificio de 2 mm, se introduce en el reactor que se ha descrito en la Fig. 1 con la sección transversal grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad. A continuación, el lado superior del reactor es acercado y, al cerrar el reactor, la jeringa es hermetizada de un modo estanco al vacío por su lado superior. La contrapresión asegura que la jeringa se apoye de un modo estanco al vacío también por el lado inferior.

- 40 Etapa 1: A continuación el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta se alcance una presión de base $< 0,05 \text{ mbar}$. El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento. Mientras que por el lado inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través del lado que tiene la sección transversal estrecha, es decir por el cono Luer de la jeringa, se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 3,4 sccm y un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 57 vatios a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

La jeringa es revestida durante el proceso por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia que tiene un espesor medio de capa de 40 nm. Hacia el final del primer revestimiento se detiene la energía de microondas.

Etapa 2:

A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que se conduce al espacio interior de la jeringa una mezcla gaseosa que está constituida a base de tetrametildisiloxano (TMDSO) y oxígeno con un flujo de TMDSO de 0,6 sccm y un flujo de oxígeno de 39,4 sccm a una presión de 0,15 mbar.

- 5 Tan pronto como se ha introducido en el recinto de reacción a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 30,8 W, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica que tiene un espesor medio de capa de 100 nm durante un período de tiempo de revestimiento de 133,7 s. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas y se interrumpe la
10 aportación del gas de proceso.

Etapa 3:

- Una tercera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 14 sccm y un flujo de oxígeno de 6 sccm se introduce a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se
15 efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 57 vatios a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa, durante el proceso se reviste por el lado interior
20 con una tercera capa de compuesto orgánico de silicio que tiene un espesor medio de capa de 100 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas.

- Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,0017 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que las jeringas no revestidas tienen una permeación del oxígeno de $0,0074 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, de manera tal que la mejoría de las barreras para el oxígeno está situada en un
25 factor de 4,5.

Las jeringas revestidas tienen a 38 °C y una humedad relativa del aire de 90 % una permeación del vapor de agua de 0,03 mg/ (Pckg. d), mientras que las jeringas no revestidas poseen una permeación del vapor de agua de 0,11 mg/ (Pckg. d), de manera tal que la mejoría de las barreras para el vapor de agua está situada en un factor de 3,4.

- 30 Ejemplo de realización 1f: Procedimiento de PECVD, producción de todas las capas a partir de tetrametildisiloxano (TMDSO), un proceso de barrera con un más corto período de tiempo de tratamiento:

- Una jeringa hecha a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico) que tiene un volumen de 1 ml con una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm, y con un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y con un diámetro interior del orificio de 2 mm, se introduce en el reactor que se ha descrito en la Fig. 1 con la sección transversal
35 grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad. A continuación, el lado superior del reactor es acercado y, al cerrar el reactor, la jeringa es hermetizada de un modo estanco al vacío por su lado superior. La contrapresión asegura que la jeringa se apoye de un modo estanco al vacío también por el lado inferior.

- 40 Etapa 1): A continuación el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base < 0,05 mbar. El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento. Mientras que por el lado inferior se mantiene la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y por el lado que tiene la sección transversal estrecha, es decir en el caso del cono Luer de la jeringa, se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y tetrametildisiloxano con un flujo de TMDSO
45 de 3,4 sccm y un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 57 vatios a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma
50 a causa de la presión atmosférica.

- La jeringa es revestida durante el proceso por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia que tiene un espesor medio de capa de 40 nm en el transcurso de un período de tiempo de revestimiento de 0,8 s. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas.
55

Etapa 2:

A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que se conduce al recinto interior de la jeringa una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de tetrametildisiloxano (TMDSO) y oxígeno con un flujo de TMDSO de 1,6 sccm y un flujo de oxígeno de 78,4 sccm a una presión de 0,15 mbar.

- 5 Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 59,3 W, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica que tiene un espesor medio de capa de 100 nm durante un período de tiempo de revestimiento de 36,7 s. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas y se interrumpe la aportación del gas de proceso.

10 Etapa 3:

Se introduce una tercera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y tetrametildisiloxano con un flujo de TMDSO de 14 sccm y un flujo de oxígeno de 6 sccm a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 57 vatios a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

- 20 La jeringa es revestida durante el proceso por el lado interior con una tercera capa orgánica de silicio que tiene un espesor medio de capa de 100 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas.

- 25 Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,0015 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que las jeringas no revestidas poseen una permeación del oxígeno de $0,0074 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, de manera tal que la mejoría de las barreras para el oxígeno está situada en un factor > 5 .

Ejemplo de realización 2: Reactor de flujo continuo, revestimiento interior con una pequeña potencia media

De manera análoga a la del Ejemplo 1 se reviste una jeringa por su interior en un reactor de flujo continuo. En este caso se aplica la misma capa de un agente mediador de adherencia. Por el contrario, sin embargo, a continuación se deposita una segunda capa de barrera con una potencia media de microondas muy pequeña:

- 30 Después de la aplicación de la capa de un agente mediador de adherencia que tiene un espesor de 40 nm se conduce al espacio interior de la jeringa en un período de tiempo de cambio de gases una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno con un flujo de HMDSO de 0,2 sccm y un flujo de oxígeno de 9,8 sccm a una presión de 0,15 mbar.

- 35 Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 15,7 W a través del conductor de ondas se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica durante un segundo período de tiempo de revestimiento de 138,9 s y con un espesor medio de capa de 60 nm. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas, se interrumpe la aportación del gas de proceso y el espacio interior de la jeringa es inundado a la presión atmosférica.

- 40 Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,0020 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que unas jeringas no revestidas poseen una permeación del oxígeno de $0,0074 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, de manera tal que la mejoría de las barreras para el oxígeno es mejor que el factor de 3,5.

Ejemplo de realización 3: Reactor de flujo continuo, revestimiento de barrera de una jeringa de vidrio

- 45 Una jeringa a base de un vidrio Fiolax, que tiene un volumen de 1 ml, es introducida en el reactor que se ha descrito en la Fig. 2 con la sección transversal grande hacia arriba y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia abajo. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad. A continuación el lado superior del reactor es acercado y, al cerrar el reactor, la jeringa es hermetizada de un modo estanco al vacío por el lado superior. La contrapresión asegura que la jeringa se apoye de un modo estanco al vacío también por el lado inferior. A continuación el lado interior de la jeringa es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base $< 0,05 \text{ mbar}$. La zona exterior situada en torno al cuerpo de la jeringa dentro del recinto del reactor permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento.

Mientras que por el lado inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y desde abajo se introduce a través del lado que tiene la sección transversal estrecha, es decir en el caso del cono Luer de la jeringa, un primer gas que está constituido a base de oxígeno con un flujo de oxígeno de 40 sccm a una presión de 2,5 mbar. En este modo de funcionamiento de flujo continuo se ajusta un flujo continuo de gas, en el que el gas circula paralelamente al eje de simetría desde la sección transversal estrecha hasta la sección transversal ancha.

Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ningún tratamiento con plasma sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos de 167 vatios se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa es calentada a una temperatura de 250 °C durante el proceso por el lado interior a lo largo de un período de tiempo de tratamiento de 19 s (segundos).

Hacia el final del proceso de calentamiento se detiene la energía de microondas. A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno se conduce al espacio interior de la jeringa con un flujo de HMDSO de 1,2 sccm y un flujo de oxígeno de 40 sccm a una presión de 2,5 mbar. Antes del comienzo del proceso de revestimiento la jeringa tiene una temperatura de 205 °C.

Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 167 W a través del conductor de ondas, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una capa de barrera inorgánica durante un período de tiempo de revestimiento de 13 s y con un espesor medio de capa de 100 nm. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas y se interrumpe la aportación del gas de proceso. Hacia el final del proceso el espacio interior de la jeringa es inundado a la presión atmosférica.

Las jeringas revestidas se llenan con 0,1 moles de HCl y a 121 °C se tratan en un autoclave durante 6 horas. Después del tratamiento en autoclave se mide la extracción de sodio por lixiviación. En comparación con las jeringas de vidrio no revestidas, la extracción de sodio por lixiviación se reduce manifiestamente y está situada por debajo de 0,3 ppm (partes por millón).

Ejemplo de realización 4a: Reactor con circulación inversa, revestimiento de jeringas

Un cuerpo de jeringa hecho a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico), con un volumen de 1 ml que tiene una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm y un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y con un diámetro interior del orificio de 2 mm, se aporta en el reactor que se ha descrito en la Fig. 10a con la sección transversal grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad y en la jeringa penetra un dispositivo de aportación de gas (una cánula de abastecimiento), que se compone de un acero inoxidable con un diámetro exterior de 2 mm, con un diámetro interior de 1,5 mm y con una profundidad de inmersión de 34,5 mm. La jeringa es cerrada de un modo estanco al vacío con un material de estanqueidad por el lado que tiene la sección transversal estrecha (el cono Luer). A continuación, el lado superior del reactor es acercado y por medio de una contrapresión mecánica se asegura que la jeringa se apoye de un modo estanco al vacío por el lado inferior. A continuación el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base < 0,05 mbar. El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento. Mientras que por el lado inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través del dispositivo de aportación de gas se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 3,4 sccm y con un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,4 mbar. Se ajusta en este caso un flujo continuo. Por medio del dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto de reacción a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia de impulsos de 57 W, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa es revestida durante el proceso por su lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia durante un primer período de tiempo de revestimiento de 1,2 s y con un espesor de 40 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas. A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que se conduce dentro del espacio interior de la jeringa una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno con un flujo de HMDSO de 0,44 sccm y un flujo de oxígeno de 39,6 sccm. Tan pronto como se ha introducido dentro del recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una

- potencia media de microondas de 84,9 W, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y durante un segundo período de tiempo de revestimiento de 15,3 s y con un espesor medio de 20 nm se aplica una segunda capa de barrera inorgánica. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas y se interrumpe la aportación del gas de proceso. Seguidamente el sustrato es enfriado en una pausa de enfriamiento y a continuación, después de haber puesto en vacío, se repite tres veces a través del conductor de ondas de revestimiento para la capa de barrera, utilizándose los mismos parámetros de proceso, y se depositan unas capas de barrera que tienen el mismo espesor que en la etapa 2. Todo el espesor de barrera de las 3 capas de barrera aplicadas una tras de otra es de 60 nm. Hacia el final del proceso el espacio interior de la jeringa es inundado a la presión atmosférica.
- 5 Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,0033 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que unas jeringas no revestidas poseen una permeación del oxígeno de $0,0074 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$. El factor de mejora de las barreras para el oxígeno es por consiguiente mejor que el factor de 2,5.
- 10

Ejemplo de realización 4b: Reactor de circulación inversa, revestimiento de jeringas

- 15 Un cuerpo de jeringa hecho a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico), con un volumen de 1 ml que tiene una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm y un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y con un diámetro interior del orificio de 2 mm, se aporta en el reactor que se ha descrito en la Fig. 10a con la sección transversal grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad y en la jeringa penetra un dispositivo de aportación de gas (una cánula de abastecimiento), que se compone de un material cerámico, con un diámetro exterior de 2 mm, un diámetro interior de 1,5 mm y con una profundidad de penetración de 17,5 mm. La jeringa es cerrada por el lado que tiene la sección transversal estrecha (el cono Luer) de un modo estanco al vacío con un material de estanqueidad. A continuación el lado superior del reactor es acercado y por medio de una contrapresión mecánica se asegura que la jeringa se apoye de un modo estanco al vacío por el lado inferior. A continuación el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base $< 0,05 \text{ mbar}$. El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento. Mientras que por el lado inferior se mantiene la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través del medio de aportación de gas se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 3,4 sccm y con un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,4 mbar. Se ajusta en tal caso un flujo continuo. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan sólo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor a través de los conductores de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia de impulsos de 57 W, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa es revestida durante el proceso por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia durante un primer período de tiempo de revestimiento de 2,1 s y con un espesor de 40 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas. A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases, en el que se conduce al espacio interior de la jeringa una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno con un flujo de HMDSO de 0,38 sccm y con un flujo de oxígeno de 24,6 sccm, a una presión de 0,4 mbar. Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 214 W, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica durante un segundo período de tiempo de revestimiento de 3 s y con un espesor medio de 6,4 nm. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas y se interrumpe la aportación del gas de proceso. Seguidamente, el sustrato es enfriado en una pausa de enfriamiento y a continuación, después de haber puesto en vacío, se repite diez veces se repite el proceso de revestimiento para la capa de barrera, utilizándose los mismos parámetros del proceso y se depositan unas capas de barrera con igual espesor que en la etapa 2. El espesor de barrera total de las 11 capas de barrera aplicadas una tras de otra es de 70 nm. Hacia el final del proceso el espacio interior de la jeringa es inundado a la presión atmosférica.
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50

- Las jeringas revestidas tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,0012 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que unas jeringas no revestidas poseen una permeación del oxígeno de $0,0074 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$. El factor de mejora de las barreras para el oxígeno es por consiguiente mejor que un factor de 2,5.
- 55

Ejemplo de realización 5: Reactor de circulación inversa, revestimiento de viales

Un vial que está hecho a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico), con un volumen de 12 ml se introduce en el reactor que se ha descrito en el Fig. 10a. En este caso, el vial se apoya en primer lugar

sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad y en el vial penetra una conducción de gases constituida a base de un metal. A continuación el lado superior del reactor es acercado y el espacio interior del vial es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base $< 0,05$ mbar. La zona exterior de la cámara del reactor que rodea al vial permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento.

5 Mientras que por el lado inferior se mantiene la comunicación con el vacío, la válvula para entrada de gases es abierta y a través de la conducción de aportación de gases se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HDMSO de 4,25 sccm y con un flujo de oxígeno de 20,75 sccm a una presión de 0,4 mbar. Se ajusta en este caso un flujo continuo, en el que el gas es distribuido de un modo axialmente simétrico. Mediante el dispositivo de encendido se enciende una descarga de efluvios en el recinto preliminar, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que ha sido introducida y acoplada dentro del recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 57 W se inflama un plasma en el espacio interior del vial mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

15 El vial es revestido durante el proceso por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia durante un primer período de tiempo de revestimiento de 0,4 s y con un espesor de 20 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas. A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que se conduce dentro del espacio interior del vial una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno con un flujo de HMDSO de 0,75 sccm y con un flujo de oxígeno de 50 sccm a una presión de 0,4 mbar.

20 Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz con una potencia media de microondas de 214 W, se inflama un plasma en el interior del vial y se aplica durante un segundo período de tiempo de revestimiento de 34 s y con un espesor de capa de 100 nm una segunda capa de barrera inorgánica. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas, se interrumpe la aportación del gas de proceso y el espacio interior de la jeringa es inundado a la presión atmosférica.

25 Los viales revestidos tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire 50 % una permeación del oxígeno más pequeña que $0,001 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que los viales no revestidos poseen una permeación del oxígeno de $0,0283 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$. Se alcanza el límite de resolución del aparato medidor de la permeación, de modo tal que la mejoría de las barreras para el oxígeno que se ha conseguido es mejor que un factor de 28.

30 Los viales revestidos tienen a 38 °C y una humedad relativa de 90 % una permeación del vapor de agua de $0,16 \text{ mg} / (\text{Pckg d})$, mientras que los viales no revestidos poseen una permeación del vapor de agua de $0,3 \text{ mg} / (\text{Pckg d})$. La mejoría de las barreras que se ha conseguido para el vapor de agua está situada en un factor de 1,9.

Estabilidad en almacenamiento:

35 En un ensayo de almacenamiento los viales son llenados con i) agua destilada y ii) ácido clorhídrico 0,1 molar y se almacenan a 60 °C durante una semana. Después de haber vaciado y desecado, se mide de nuevo la permeación del oxígeno a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 %. Después del ensayo de almacenamiento, en ambos casos i) e ii) la permeación del oxígeno se encuentra siempre todavía junto al límite de resolución de $0,001 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$. Por consiguiente se conserva una mejoría de las barreras para el oxígeno de un factor mayor que 28.

Ejemplo de realización 6: Revestimiento interior de una jeringa con una capa de barrera, revestimiento exterior con una capa de protección contra los arañazos

45 a) Una jeringa de COC con un volumen de 1 ml es revestida en un reactor que corresponde a la Fig. 7. En este caso la jeringa es revestida en primer lugar por el lado interior con una capa de un agente mediador de adherencia y una capa de barrera mediando utilización del "vacío 1" y la aportación de un gas de proceso a través de "gas 1" según el Ejemplo de realización 1. Después de la inundación del espacio interior de la jeringa a la presión atmosférica, el espacio exterior de la rejilla es puesto en vacío a través del "vacío 2" hasta una presión de base $< 0,05$ mbar. A continuación se aporta al espacio exterior una mezcla que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno a través del dispositivo distribuidor de gases "gas 2" y en este caso la corriente gaseosa se conserva a través del "vacío 2". A continuación se ha introducido y acoplado dentro del recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y se inflama un plasma solamente en el espacio exterior. Sobre la pared exterior del substrato se aplica una capa protectora contra los arañazos que tiene un espesor de 100 nm.

55 b) Un vial de COC con un volumen de 12 ml, es revestido en un reactor que corresponde a la Fig. 7. En este caso el vial es revestido en primer lugar por el lado interior con una capa de un agente mediador de adherencia y una capa

de barrera mediante utilización del “vacío 1” y la aportación de un gas de proceso a través de “gas 1” según el Ejemplo de realización 4. Después de la inundación del espacio interior de la jeringa a la presión atmosférica a través del “vacío 2”, el espacio exterior del reactor es puesto en vacío hasta una presión de base < 0,05 mbar. A continuación se aporta al espacio exterior una mezcla que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno a través del dispositivo distribuidor de gases “gas 2” y en este caso la corriente gaseosa continua se conserva a través de “vacío 2”.

A continuación se ha introducido y acoplado dentro del recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y se inflama un plasma solamente en el espacio exterior. Sobre la pared exterior del substrato se aplica una capa protectora contra los arañazos que tiene un espesor de 100 nm.

Ejemplo de realización 7a: Capa de barrera a base de carbono amorfo sobre una capa adhesiva de compuesto orgánico de silicio, depositada sobre una jeringa de COC

Una jeringa que está hecha a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico), con un volumen de 1 ml, con una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm y un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y un diámetro interior del orificio de 2 mm, se aporta en el reactor que se ha descrito en la Fig. 1 con la sección transversal grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En tal caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad. A continuación el lado superior del reactor es acercado y, al cerrar el reactor, la jeringa es hermetizada de un modo estanco al vacío por el lado superior. La contrapresión asegura que la jeringa también se apoye de un modo estanco al vacío por el lado inferior. A continuación, el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base < 0,05 mbar. El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento.

Etapa 1: Mientras que por el lado inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y por encima del lado que tiene la sección transversal estrecha, es decir en el caso del cono Luer de la jeringa, se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 3,4 sccm y con un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,55 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de impulsos media de 57 vatios se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

La jeringa, durante el proceso es revestida por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia de un primer compuesto orgánico de silicio que tiene un espesor medio de capa de 40 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas.

Etapa 2: Como el siguiente paso, durante un período de tiempo de cambio de gases se introduce acetileno gaseoso a una presión de 0,2 mbar y con un flujo de 40 sccm. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 30,8 W, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa durante el proceso es revestida por el lado interior con una capa de barrera que está constituida a base de carbono amorfo durante un período de tiempo de revestimiento de 10 s. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas, se interrumpe la aportación del gas de proceso y el espacio interior de la jeringa es inundado hasta la presión atmosférica.

En comparación con el substrato no revestido se consigue un mejoría de las barreras para el oxígeno: Las jeringas revestidos tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,007 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que unas jeringas no revestidas poseen una permeación del oxígeno de $0,008 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$. El factor de mejoría de las barreras para el oxígeno está situado en el factor de 1,2.

Ejemplo de realización 7b: Capa de barrera a base de carbono amorfo sobre una capa adhesiva orgánica de silicio, depositada sobre unos viales a base de un COC:

Un vial que está hecho a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefinico cíclico), con un volumen de 12 ml, se introduce en el reactor que se ha descrito en la Fig. 10a. En este caso el vial se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad y en el vial penetra un dispositivo de aportación que está constituido a base de un metal. A continuación, el lado superior del reactor es acercado y el espacio interior del vial es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base < 0,05 mbar. La zona exterior de la cámara del reactor que rodea al vial permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento.

Etapa 1: Mientras que por el lado inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través de la conducción de aportación de gases se introduce una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 4,25 sccm y un flujo de oxígeno de 20,65 sccm a una presión de 0,4 mbar. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto preliminar una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 57 W, se inflama un plasma en el espacio interior del vial mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica.

El vial es revestido durante el proceso por el lado interior con una primera capa de un agente mediador de adherencia durante un primer tiempo de revestimiento de 0,5 s y con un espesor de 20 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas.

Etapa 2: Como el siguiente paso, durante un período de tiempo de cambio de gases se introduce acetileno gaseoso a una presión de 0,2 mbar y con un flujo de 80 sccm. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento, en el que se ha introducido y acoplado en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 72,7 W, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa es revestida durante el proceso por el lado interior con una capa de barrera que está constituida a base de carbono amorfo durante un período de tiempo de revestimiento de 10 s. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas, se interrumpe la aportación del gas de proceso y el espacio interior de la jeringa es inundado hasta la presión atmosférica.

Los viales revestidos tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de 0,0006 cm³ / (Pckg d 0,21 bar), mientras que unos viales no revestidos poseen una permeación del oxígeno de 0,0283 cm³ / (Pckg d 0,21 bar), de manera tal que la mejoría conseguida de las barreras para el oxígeno es mejor que el factor de 40. Mediante un procedimiento de medición de la permeación con alta resolución se pudo comprobar en este caso esta alta mejoría de las barreras.

Los viales revestidos tienen a 38 °C y una humedad relativa de 90 % una permeación del vapor de agua de 0,23 mg/ (Pckg d), mientras que los viales no revestidos poseen una permeación del vapor de agua de 0,4 mg/ (Pckg d). La mejoría conseguida de las barreras para el vapor de agua está situada en un factor de 1,8.

Ejemplo de realización 7c: Capa de barrera a base de carbono amorfo sobre una capa adhesiva orgánica de silicio, depositada sobre unos viales de COC

Un vial que está hecho a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefinico cíclico), con un volumen de 12 ml, se introduce en el reactor que se ha descrito en la Fig. 10a. En este caso el vial se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad y en el vial penetra un dispositivo de de gases que está hecho a base de un metal. A continuación el lado superior del reactor es acercado y el espacio interior del vial es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base < 0,05 mbar. La zona exterior de la cámara del reactor, que rodea al vial, permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento.

Etapa 1: A continuación se introduce acetileno gaseoso a una presión de 0,2 mbar y con un flujo de 50 sccm. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, todavía no se efectúa ninguna deposición de capas sobre el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento en el que se ha introducido y acoplado dentro del recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 214 W, se inflama un plasma en el espacio interior de la jeringa, mientras que por el lado exterior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa es revestida durante el

proceso por el lado interior con una capa de barrera que está constituida a base de carbono amorfo por una duración del proceso de revestimiento de 30 s. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas, se interrumpe la aportación del gas de proceso y el espacio interior de la jeringa es inundado hasta la presión atmosférica.

- 5 Los viales revestidos tienen a 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 % una permeación del oxígeno de $0,0008 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, mientras que los viales no revestidos poseen una permeación del oxígeno de $0,0283 \text{ cm}^3 / (\text{Pckg d } 0,21 \text{ bar})$, de manera tal que la mejoría conseguida de las barreras para el oxígeno es mejor que un factor de 30. Mediante un procedimiento de medición de la permeación con alta resolución se pudo comprobar en este caso una alta mejoría de las barreras.
- 10 Los viales revestidos tienen a 38 °C y una humedad relativa de 90 % una permeación del vapor de agua de $0,22 \text{ mg} / \text{Pckg d}$, mientras que los viales no revestidos poseen una permeación de vapor de agua de $0,4 \text{ mg} / \text{Pckg d}$. La mejoría conseguida para el vapor de agua está situada en un factor de 1,8.

Ejemplo de realización 8: Revestimiento exterior con una capa de barrera

- 15 Una jeringa que está hecha a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico), que tiene un volumen de 1 ml, con una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm y un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y con un diámetro interior del orificio de 2 mm, se aporta en el reactor, que se ha descrito en la Fig. 4, con el diámetro grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En tal caso la jeringa es cerrada de un modo estanco al vacío junto a ambos orificios: la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la
- 20 superficie de estanqueidad y está hermetizada por abajo contra el vacío. Por el lado superior se tapa la sección transversal estrecha (el cono Luer) y también es estanca al vacío.

- A continuación, el espacio exterior del reactor es puesto en vacío, hasta que se alcance una presión de base $< 0,05 \text{ mbar}$. El espacio interior de la jeringa permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento. Mientras que por el lado inferior se conserva la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través del dispositivo distribuidor de gases se introduce en el espacio exterior una primera mezcla gaseosa que
- 25 está constituida a base de oxígeno y hexametildisiloxano con un flujo de HMDSO de 3, sccm y con un flujo de oxígeno de 16,6 sccm a una presión de 0,55 mbar. En este modo de funcionamiento de flujo continuo se ajusta un flujo continuo, en el cual el gas circula paralelamente al eje de simetría. Mediante el dispositivo de encendido se enciende en el recinto inferior una descarga de efluvios, con lo cual, sin embargo, no se efectúa todavía ninguna deposición de capas por el lado interior de la jeringa. Tan solo a partir del momento, tan pronto como se ha introducido y acoplado dentro del recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de
- 30 microondas de 57 W, se inflama un plasma en el espacio exterior del reactor, mientras que por el lado interior no se inflama ningún plasma a causa de la presión atmosférica. La jeringa es revestida durante el proceso por el lado exterior con una primera capa de un agente mediador de adherencia durante un primer período de tiempo de revestimiento 1,1 s y con un espesor de 40 nm. Hacia el final del primer proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas. A continuación sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno se conduce con un flujo de HMDSO de 0,8 sccm y un flujo de oxígeno de 39,2 sccm a una presión de 0,8 mbar dentro del espacio exterior del reactor.
- 35 Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia de microondas de 76,9 W, se inflama un plasma en el espacio exterior y se aplica sobre la pared exterior de la jeringa una segunda capa de barrera inorgánica durante un segundo período de tiempo de revestimiento de 15,7 s y con un espesor de 15 nm. Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas, y se interrumpe la aportación del gas de proceso. Seguidamente, el sustrato es enfriado en una pausa de enfriamiento y a continuación, después de haber puesto en vacío, se repite cuatro veces el proceso de revestimiento para la capa de barrera, utilizándose los mismos parámetros de proceso y se depositan unas capas de barrera de igual espesor que en la etapa 2. El espesor total de la barrera de las cuatro capas de barrera aplicadas una tras de otra. Hacia el final
- 40 del proceso el recinto interior de la jeringa es inundado a la presión atmosférica. En comparación con la jeringa no revestida, la jeringa revestida tiene una mejoría de las barreras para el oxígeno.
- 45
- 50

Ejemplo de realización 9: Revestimiento interior con una capa decorativa (una capa con reflexión selectiva en la región visible de las longitudes de onda)

- Una jeringa que está hecha a base de un COC (Cyclic Olefinic Copolymer = copolímero olefínico cíclico), con un volumen de 1 ml, que tiene una altura del cilindro de 54 mm y un diámetro interior del cilindro de 6,5 mm, una altura total de 64,5 mm y un cono Luer de acuerdo con la norma DIN 594 con una longitud de 10 mm y un diámetro interior del orificio de 2 mm, se aporta en el reactor que se ha descrito en la Fig. 1 con la sección transversal grande hacia abajo y la sección transversal estrecha (el cono Luer) hacia arriba. En este caso la jeringa se apoya en primer lugar sobre el lado inferior del reactor por encima de la superficie de estanqueidad. A continuación, el lado superior del
- 55

reactor es acercado y, al cerrar el reactor, la jeringa es hermetizada de un modo estanco al vacío por el lado superior. La contrapresión asegura que la jeringa se apoye también por el lado inferior de un modo estanco al vacío. A continuación, el espacio interior de la jeringa es puesto en vacío hasta que se alcance una presión de base < 0,05 mbar.

- 5 El espacio exterior permanece a la presión atmosférica durante todo el proceso de tratamiento.

Etapa 1: Deposición de una capa altamente refractora

- 10 Mientras que por el lado inferior se mantiene la comunicación con el vacío, la válvula de entrada de gas es abierta y a través del lado que tiene la sección transversal estrecha, es decir en el caso del cono Luer de la jeringa, se conduce dentro del espacio interior de la jeringa una primera mezcla gaseosa que está constituida a base de cloruro de titanio y oxígeno con un flujo de TiCl_4 de 0,2 sccm y con un flujo de oxígeno de 19,8 sccm a una presión de 0,2 mbar. Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante procedente de la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 90 W, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una primera capa altamente refractora durante un primer período de tiempo de revestimiento de 27 s y con un espesor de 30 nm.

15 Etapa 2): Deposición de una capa reducidamente refractora

- 20 A continuación, sigue un período de tiempo de cambio de gases en el que una segunda mezcla gaseosa que está constituida a base de hexametildisiloxano y oxígeno es conducida dentro del espacio interior de la jeringa con un flujo de HMDSO de 0,2 sccm y con un flujo de oxígeno de 9,8 sccm a una presión de 0,15 mbar. Tan pronto como se ha introducido en el recinto del reactor a través del conductor de ondas una energía de microondas pulsante desde la fuente de microondas con una frecuencia de 2,45 GHz y con una potencia media de microondas de 25,7 W, se inflama un plasma en el interior de la jeringa y se aplica una segunda capa de barrera inorgánica durante un segundo período de tiempo de 93 s y con un espesor medio de capa de 40 nm.

Las etapas 1 y 2 se repiten 8 veces, siendo adaptados para el diseño de las capas los espesores de capa y los períodos de tiempo de tratamiento.

- 25 Hacia el final del proceso de revestimiento se detiene la energía de microondas, se interrumpe la aportación del gas de proceso y el espacio interior de la jeringa es inundado hasta la presión atmosférica.

- 30 Mediante el sistema de cambio de capas que está constituido a base de unas capas altamente refractoras y reducidamente refractoras se consigue un efecto decorativo: La capa refleja a la luz irradiada selectivamente (es decir de un modo dependiente de las longitudes de onda). El diseño de las capas está adaptado de tal manera que el sistema de capas causa impresión con un color azulado.

Por lo demás a causa del adicional efecto de barrera que tiene la capa de óxido de titanio la mejoría de las barreras para el oxígeno es manifiestamente mejor que en el Ejemplo de realización 2.

Ejemplo de realización 10: Azogamiento

- 35 Las capas se aplican de una manera análoga a como se realiza en el Ejemplo de realización 9. Sin embargo, se utilizan 12 capas y el diseño está adaptado de tal manera que se refleja selectivamente un espectro de luz visible.

Ejemplo de realización 11: Capa con reflexión selectiva en la región de los infrarrojos de las longitudes de onda

Las capas se aplican de una manera análoga a como se realiza en el Ejemplo de realización 10. Sin embargo, se utilizan 14 capas y el diseño está adaptado de tal manera que se refleja selectivamente luz de la región de los infrarrojos de las longitudes de onda.

40 Ejemplo de realización 12: Capa con reflexión selectiva en la región de infrarrojos de las longitudes de onda

Las capas se aplican de una manera análoga a como se realiza en el Ejemplo de realización 10. Sin embargo se utilizan 14 capas y el diseño está adaptado de tal manera que se refleja selectivamente luz de la región de los infrarrojos de las longitudes de onda.

45 Ejemplo de realización 13: Revestimiento exterior con una capa de reflexión de rayos UV y una capa protectora contra los arañazos

- 50 La capa de reflexión de rayos UV es una capa con reflexión selectiva en la región de los ultravioletas de las longitudes de onda. Las capas son depositadas de una manera análoga a como se realiza en el Ejemplo de realización 8, y la sucesión de capas se efectúa de una manera análoga a la del Ejemplo de realización 9. Sin embargo, se utilizan 16 capas y el diseño está adaptado de tal manera que se refleja selectivamente luz de la región de los ultravioletas de las longitudes de onda. Adicionalmente, se aplica como última capa una capa protectora contra los arañazos que tiene un espesor de 10 nm procedente del proceso de revestimiento de una manera análoga a la del Ejemplo de realización 6.

Ejemplo de realización 14: Revestimiento exterior con una capa decorativa

De una manera análoga a la del Ejemplo de realización 9, y con el reactor correspondiente al Ejemplo de realización 8 y de una manera análoga a la del procedimiento correspondiente al Ejemplo de realización 9, se aplica sobre el lado exterior una capa decorativa.

- 5 Se puede observar por un experto en la especialidad que el invento no está restringido a las formas de realización dadas a modo de ejemplo que precedentemente se han descrito, sino que más bien se puede hacer variar de múltiples maneras. En particular, las características de los Ejemplos de realización individuales se pueden combinar también unas con otras.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento con plasma de unas piezas de trabajo en forma de cuerpos huecos, en el que dentro de una cámara del reactor es puesta en vacío por lo menos parcialmente una zona de tratamiento, un gas de proceso se introduce en la zona de tratamiento, en particular en la pieza de trabajo, y mediante una energía electromagnética irradiada se genera un plasma en el entorno de por lo menos una parte de la superficie de la pieza de trabajo, caracterizado por que el plasma durante una excitación de un gas mediante una descarga de efluvios se inflama en un recinto (28) separado de la cámara (2) del reactor mediante una irradiación de energía electromagnética en el gas de proceso introducido y por que el gas de proceso durante el tratamiento con plasma circula a través de la zona de tratamiento entre extremos opuestos de la zona.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el tratamiento con plasma se lleva a cabo exclusivamente por el lado interior (13) del cuerpo hueco (10).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el tratamiento con plasma se lleva a cabo exclusivamente por el lado exterior de la pieza de trabajo (10).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que el tratamiento con plasma se lleva a cabo tanto por el lado interior (13) como también por el lado exterior del cuerpo hueco (10) y por que de manera preferida los tratamientos con plasma son diferentes por el lado interior (13) y por el lado exterior del cuerpo hueco (10) o repercuten de diferente manera sobre las superficies.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la pieza de trabajo (10)
 - i) está conformada en forma de cilindro o de una manera similar a la de un cilindro y tiene un diámetro exterior máximo comprendido entre 1 mm y 50 mm, de manera preferida entre 3 mm y 30 mm, de manera especialmente preferida de 5 mm a 20 mm y tiene una altura de 10 mm a 200 mm, de manera preferida de 30 mm a 150 mm, de manera especialmente preferida de 50 mm a 100 mm, o
 - ii) tiene un diámetro interior máximo comprendido entre 1 mm y 50 mm, de manera preferida entre 2 mm y 29 mm, de manera especialmente preferida de 4 mm a 20 mm y una altura de 10 mm a 200 mm, de manera preferida de 30 mm a 150 mm, de manera especialmente preferida de 50 mm a 100 mm y tiene un espesor de pared de 0,2 mm a 10 mm, de manera preferida de 0,3 mm a 8 mm, de manera especialmente preferida de 2 mm a 5 mm, o
 - iii) por que la pieza de trabajo comprende una segunda conformación (15) cilíndrica o similar a la de un cilindro con un diámetro más pequeño y una más pequeña que son menores por lo menos en un 20 % de manera preferida menores en un 50 % que el diámetro máximo y la altura, o
 - iv) por que la pieza de trabajo (10) comprende una segunda conformación (15) cilíndrica o similar a la de un cilindro con un diámetro más pequeño y una longitud más pequeña, que tiene un diámetro interior a modo de una cánula preferiblemente estrecho, comprendido entre 0,01 y 15 mm, de manera especialmente preferida entre 0,05 y 4 mm, o
 - v) tiene un volumen situado en el intervalo de 0,1 - 100 ml, de manera preferida en el intervalo de 0,2 y 40 ml de manera especialmente preferida de 0,5 - 20 ml.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la pieza de trabajo (10) está conformada en forma cilíndrica o similar a la de un cilindro, con una primera superficie cilíndrica o similar a la de un cilindro y tiene una conformación (11) cilíndrica o similar a la de un cilindro con una segunda superficie cilíndrica o similar a la de un cilindro (15), siendo aplicada sobre la primera superficie cilíndrica o similar a la de un cilindro por lo menos una delgada capa que tiene un espesor de capa D1 y sobre la segunda superficie similar a la de un cilindro se aplica la capa que tiene un espesor D2, cumpliéndose para la relación de los espesores D1 y D2 que $0,2 \leq D2/D1 \leq 5$, de manera preferida $0,4 \leq D2/D1 \leq 1,5$, de manera especialmente preferida $0,7 \leq D2/D1 \leq 1,2$.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el gas de proceso se introduce en la zona de tratamiento a través de por lo menos una cánula (64), cuyo diámetro interior del orificio está situado entre 0,1 y 5,0 mm, de manera preferida entre 0,2 y 3,0 mm, de manera especialmente preferida entre 0,3 mm y 2,0 mm y cuyo espesor de pared está situado entre 0,05 mm y 3,0 mm, de manera preferida entre 0,1 mm y 2,0 mm, de manera especialmente preferida entre 0,15 mm y 1,0 mm.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la pieza de trabajo (10) es puesta en vacío a través de un orificio (12) situado junto a un primer extremo y el gas de proceso es introducido a través de otro orificio (16) situado junto a un segundo extremo (15) de la pieza de trabajo (10), que está opuesto al primer extremo y por que de manera preferida se ha introducido y acoplado energía electromagnética en una dirección axial, de manera especialmente preferida de manera axialmente simétrica con respecto a la pieza de trabajo (10).

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que unos cuerpos de jeringas (10) son tratados con plasma por el lado interior.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la cavidad (13) de la jeringa (10) es puesta en vacío a través de su orificio (12) para el embolo.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, siendo aportado el gas de proceso a través del cono Luer (15) del cuerpo de la jeringa (10).
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, siendo aportado el gas de proceso a través del orificio (16) para el embolo del cuerpo de la jeringa (10).
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tratamiento con plasma comprende por lo menos una, y de manera preferida dos de las siguientes etapas: revestimiento con plasma, activación con plasma, tratamiento previo con plasma, limpieza o purificación con plasma, inmersión en plasma, modificación con plasma y esterilización con plasma.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que con el tratamiento con plasma se deposita por lo menos una capa que
- 15 i) posee un efecto de barrera contra los gases, o
- ii) tiene un efecto de barrera contra ciertas partes componentes de la pieza de trabajo, tales como por ejemplo las comunicaciones de salida o secundarias o extremas procedentes de la producción de la pieza de trabajo, o que
- 16 iii) posee una capa de barrera con un efecto de barrera química, o
- 20 iv) se deposita una capa de protección contra los arañazos o
- v) se deposita una capa reflectora de los rayos UV o absorbente de los rayos UV, o
- vi) se deposita una capa conferidora de color, de manera preferida una capa que aparece de color azul, o
- vii) se deposita una capa de azogamiento o eliminadora de reflejos.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se trata una superficie de un material sintético de la pieza de trabajo (10) que contiene por lo menos uno de los siguientes materiales:
- 25 unos hidrocarburos policíclicos, tales como p.ej. unos polímeros o copolímeros cíclicos, de manera preferida unos copolímeros o polímeros poliolefinicos cíclicos, de manera especialmente preferida un COC, en particular el Topas o un COP, unos policarbonatos, de manera preferida unos policarbonatos que se pueden tratar en un autoclave, unos
- 30 poli(tereftalatos de etileno) (PET) o unos PETG, un poliestireno, un polietileno, tal como un MDPE, pero en particular un HDPE o un LDPE, un polipropileno, también un polipropileno orientado (o-PP), o un polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), un poli(metacrilato de metilo), un PES, unos poli(naftalatos de etileno) (PEN), unos SAN, unos polímeros que contienen flúor, de manera preferida unos policlorotrifluoroetilenos (PCTFE), unos EVOH, una poliamida, unos PVC, unos PVDC, unos PMMI, unas PA, unos ABS, unos MABS, unas PMP, unas PES o unas PSI.
- 35 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizada por que se trata con plasma una pieza de trabajo que está constituida a base de un vidrio, un material vitrocerámico o un material cerámico.
17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la energía electromagnética se irradia dentro de la cavidad (13) por medio de unos electrodos (56, 58).
- 40 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se produce un flujo axialmente simétrico del gas de proceso a través de la cavidad (13) de la pieza de trabajo (10) y por que de manera preferida se introduce y acopla en la cavidad (13) una energía electromagnética en dirección axial, de manera especialmente preferida de una manera axialmente simétrica.
19. Procedimiento para el tratamiento con plasma de piezas de trabajo, de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, siendo inflamado el plasma por medio de la excitación de un gas en un recinto (28) que está separado con respecto de la cámara (2) del reactor, mientras que la energía electromagnética es irradiada para la generación del plasma en el gas de proceso introducido y al realizar la excitación resultan unas especies ricas en energía o una radiación, tales como
- 45 i) unos electrones excitados
- ii) unos iones excitados
- 50 iii) unas partículas neutras excitadas
- iv) una radiación ultravioleta, y a través de éstas se apoya la inflamación del plasma.

20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado por que el plasma se inflama en el entorno mediante una descarga de efluvios en el recinto (28) separado y por que la descarga de efluvios se enciende de manera preferida mediante por lo menos unos siguientes parámetros:
- i) una alta tensión eléctrica comprendida en el intervalo de 0,1 kV - 100 kV
 - 5 ii) una corriente eléctrica alterna con una frecuencia de 0,2 KHz - 100 MHz, de manera preferida de 1 KHz - 100 kHz
 - iii) una corriente eléctrica alterna efectiva comprendida en el intervalo de 0,01 mA - 2A, de manera preferida en el intervalo de 0,1 mA a 500 mA.
21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la energía electromagnética es aportada a través de un conductor coaxial (19) y un gas de proceso es aportado a través del conductor interior (20) del conductor coaxial.
22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la energía electromagnética se irradia a través de un conductor coaxial (19) de manera preferida en dirección axial y la zona de tratamiento es puesta en vacío por medio del conductor coaxial.
23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se deposita una capa funcional mediante un proceso de deposición con plasma sobre un envase de productos farmacéuticos, en particular un cuerpo de jeringa (10), un vial, un tubito de extracción de sangre o una cápsula, de manera preferida con una potencia media de a lo sumo 300 vatios, de manera especialmente preferida de a lo sumo 100 vatios.
24. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que mediante el tratamiento con plasma se deposita una capa que contiene por lo menos una de las sustancias SiO_x , SiO_xC_y , SiO_xN_y , SiN_y , TiO_x , $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$, Al_xN_z , Al_xO_y , C_xH_y , C_xF_y o TiN_x .
25. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que por lo menos un cuerpo de relleno (84) rellena por lo menos parcialmente a una cavidad (13) de una pieza de trabajo (10) que ha de ser sometida a tratamiento y la distribución de las temperaturas sobre la pieza de trabajo (10) durante y después del tratamiento con plasma se hace más uniforme de esta manera.
26. Dispositivo para el tratamiento con plasma de unas piezas de trabajo en forma de cuerpos huecos, que está organizada para la realización del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende una cámara del reactor, una zona de tratamiento en la cámara del reactor, una disposición para la puesta en vacío por lo menos parcial de la zona de tratamiento en la cámara del reactor, una disposición para la irradiación de energía electromagnética en la zona de tratamiento para la generación de un plasma y una disposición para la introducción de un gas de proceso en la zona de tratamiento, caracterizado por que la disposición para la introducción de un gas de proceso y la disposición para la puesta en vacío de la zona de tratamiento están dispuestas de tal manera que el gas de proceso durante el funcionamiento circula a través de la zona de tratamiento entre unos extremos opuestos de la zona, y caracterizado por una disposición para la generación de una descarga de efluvios (29) en un recinto (28) que está separado de la cámara (2) del reactor, con el fin de poner a disposición unas especies excitadas en la zona de tratamiento para la generación del plasma.
27. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 26, comprendiendo la disposición para la introducción de un gas de proceso en la zona de tratamiento por lo menos una cánula (64), cuyo diámetro interior del orificio está situado entre 0,1 y 5,0 mm, de manera preferida entre 0,2 mm y 3,0 mm, de manera especialmente preferida entre 0,3 mm y 2,0 mm, y cuyo espesor de pared está situado entre 0,05 mm y 3,0 mm, de manera preferida entre 0,1 mm y 2,0 mm, de manera especialmente preferida entre 0,15 mm y 1,0 mm.
28. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 26 ó 27, caracterizado por que la disposición para la introducción de un gas de proceso comprende una disposición para la introducción del gas de proceso a través de otro orificio situado junto a un segundo extremo de la pieza de trabajo (10) que está opuesto al primer extremo.
29. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 26 hasta 28, que está organizado para el tratamiento con plasma por el lado interior de unos cuerpos de jeringa (10).
30. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 29, caracterizado por una disposición de conexión para la conexión de una disposición de puesta en vacío (90) destinada a la puesta en vacío por lo menos parcial de la cavidad (13) del cuerpo de la jeringa (10) junto al orificio (12) para el embolo de la jeringa.
31. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 29 ó 30, caracterizado por una disposición para la introducción del gas de proceso a través del cono Luer (15) del cuerpo de la jeringa (10).

32. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 27 hasta 32, caracterizado por al menos un apantallamiento local (30, 32), que rodea a la pieza de trabajo (10) y apantalla la energía electromagnética irradiada localmente con respecto de ciertas zonas de la cavidad (13) de la pieza de trabajo (10).
- 5 33. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 26 hasta 32, que está organizado para un proceso de revestimiento exterior de unas piezas de trabajo (10), con una disposición (90) para la puesta en vacío por lo menos parcial del entorno de una pieza de trabajo (10) en la cámara (2) del reactor.
- 10 34. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 26 hasta 33, caracterizado por unos reactores (100) que son móviles a lo largo de un camino de transporte para el tratamiento con plasma de unas piezas de trabajo (10), por una posición de aportación para la aportación de las piezas de trabajo (10) a los reactores (100), por una posición de retirada para la retirada de las piezas de trabajo (10) desde los reactores (100), y por una disposición para el tratamiento con plasma entre una posición de aportación y una posición de retirada con una disposición para la irradiación de energía electromagnética (54) en la cavidad (13).
- 15 35. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado por que los múltiples sitios de revestimiento tienen en cada caso unas fuentes de energía (101) separadas para la puesta a disposición de energía electromagnética, así como unos recintos preliminares (28) separados, que están unidos con las zonas de revestimiento y que están unidos con una disposición común de generación de vacío (90) de manera preferida a través de otra cámara, estando dispuestas en los recintos preliminares (28) en cada caso unas disposiciones para la excitación del gas de proceso, las cuales están conectadas en cada caso a unas segundas fuentes de energía (101) separadas.
- 20 36. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 26 hasta 35, caracterizado por un apantallamiento (30, 32) para la energía electromagnética destinada al desacoplamiento de la conducción de aportación de la cámara (2) del reactor con respecto de la disposición de puesta en vacío (90).
- 25 37. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 26 hasta 36, caracterizado por un recinto preliminar (28) con respecto al recinto (2) del reactor, estando la disposición destinada a la puesta en vacío (90) conectada con el recinto preliminar (28).
- 30 38. Dispositivo para el tratamiento con plasma de unas piezas de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones 26 hasta 37, con una cámara (2) del reactor para el alojamiento de una pieza de trabajo (10) que ha de ser revestida, con una disposición para la puesta en vacío por lo menos parcial (90) de por lo menos una zona de la cámara (2) del reactor, con una disposición para la irradiación de una energía electromagnética (54) en la cámara (2) del reactor así como con un recinto separado con respecto de la cámara (2) del reactor, y una disposición de inflamación para un plasma en la cámara (2) del reactor, comprendiendo la disposición de inflamación una disposición para la excitación de un gas en el recinto (28) que está separado de la cámara (2) del reactor.
- 35 39. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 38, caracterizado por que la disposición de inflamación comprende una disposición para la generación de una descarga de efluvios en el recinto (28) que está separado de la cámara (2) del reactor.
- 40 40. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 39 caracterizado por una disposición de vigilancia preferiblemente óptica para la descarga de efluvios.
41. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 26 a 40, caracterizado por que la disposición para la irradiación de energía electromagnética (54) en la cámara (2) del reactor comprende un conductor coaxial (19) pudiendo la zona de tratamiento ser puesta en vacío a través del conductor coaxial (19).
42. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 41, caracterizado por que el conductor coaxial (19) tiene un canal que discurre axialmente, a través del que se puede aportar el gas de proceso.
- 45 43. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 42, caracterizado por que está prevista una disposición de inflamación, en particular un electrodo de encendido (29) para la generación de una descarga de efluvios en el canal a través del conductor interior (20).
44. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 26 hasta 43, caracterizado por un cuerpo de relleno (84) que rellena por lo menos parcialmente a una cavidad (13) de una pieza de trabajo (10) que ha de ser sometida a tratamiento.
- 50 45. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 44, caracterizado por que el cuerpo de relleno (84) absorbe o refleja una energía electromagnética de alta frecuencia.

46. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 44 ó 45, caracterizado por que el cuerpo de relleno (84) impide una inflamación de un plasma en un entorno inmediato de la zona rellena.

47. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 42 hasta 44, caracterizado por que el cuerpo de relleno (84) está integrado en un conductor interior coaxial (20).

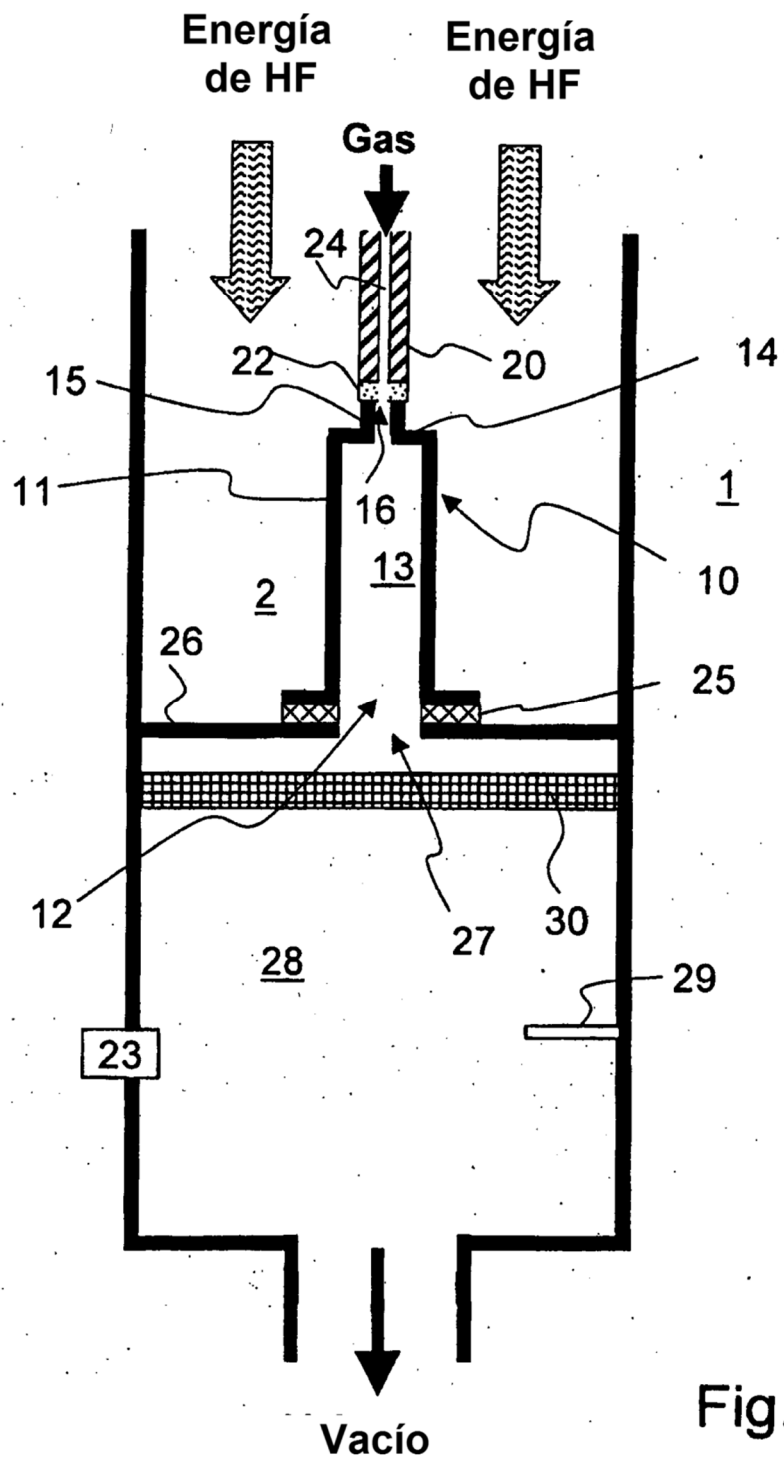


Fig. 1

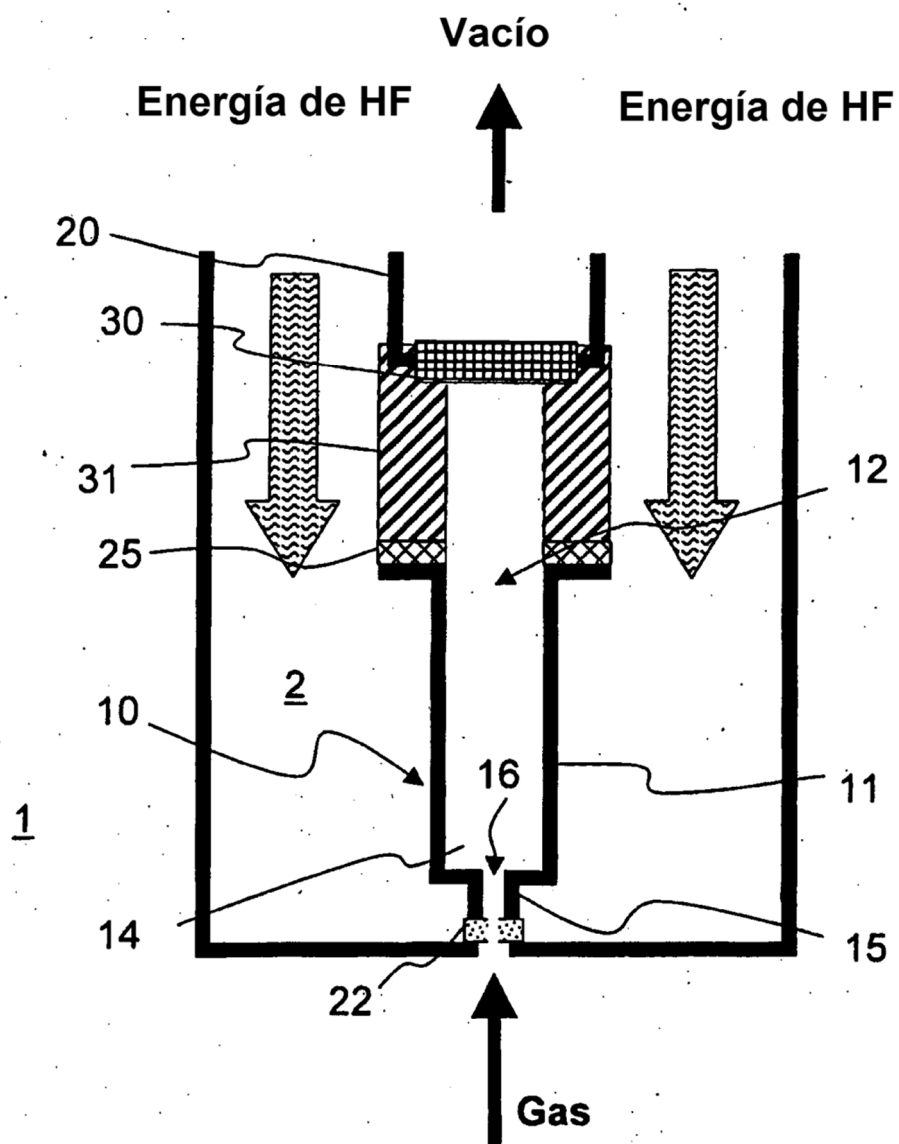


Fig. 2

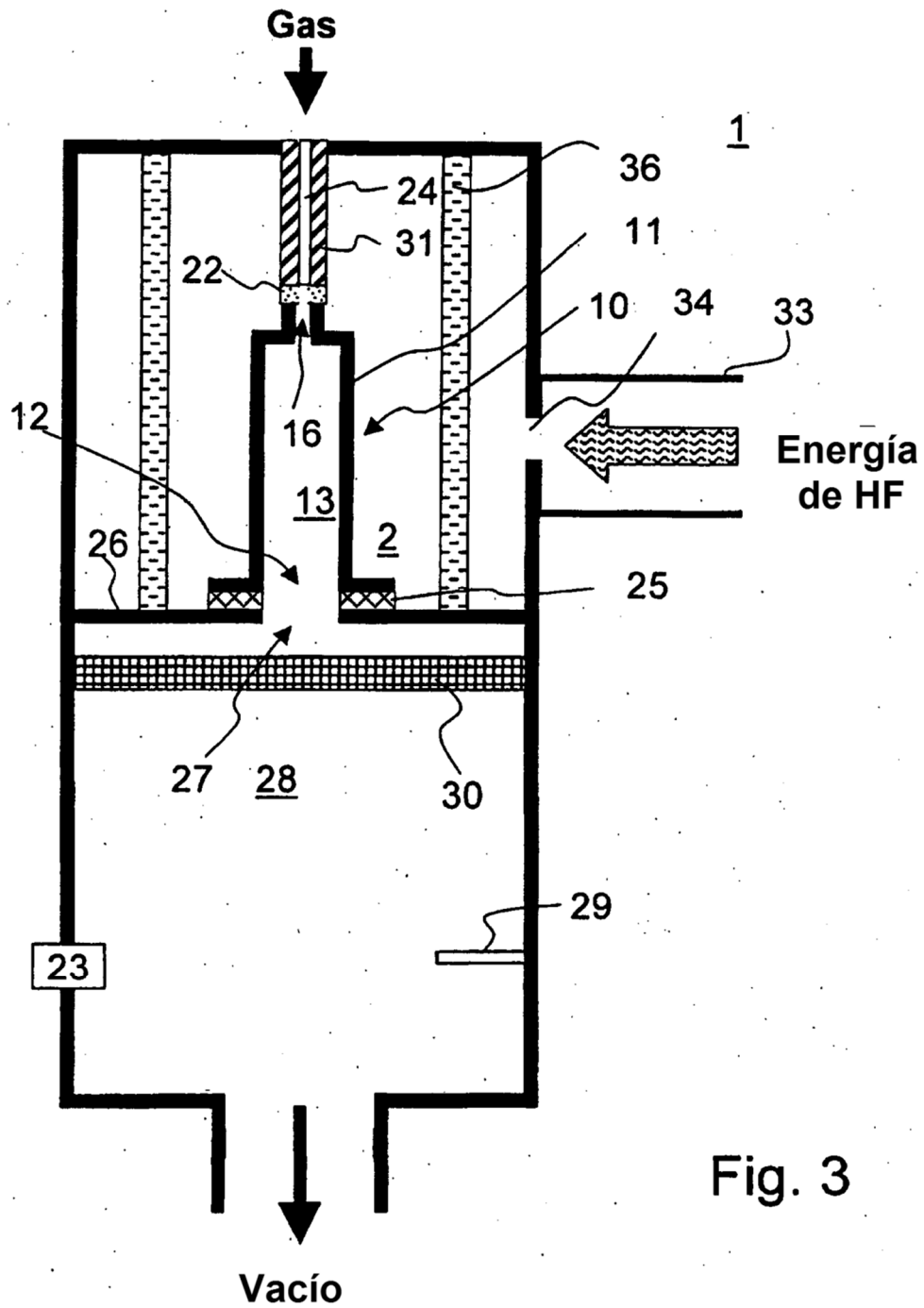


Fig. 3

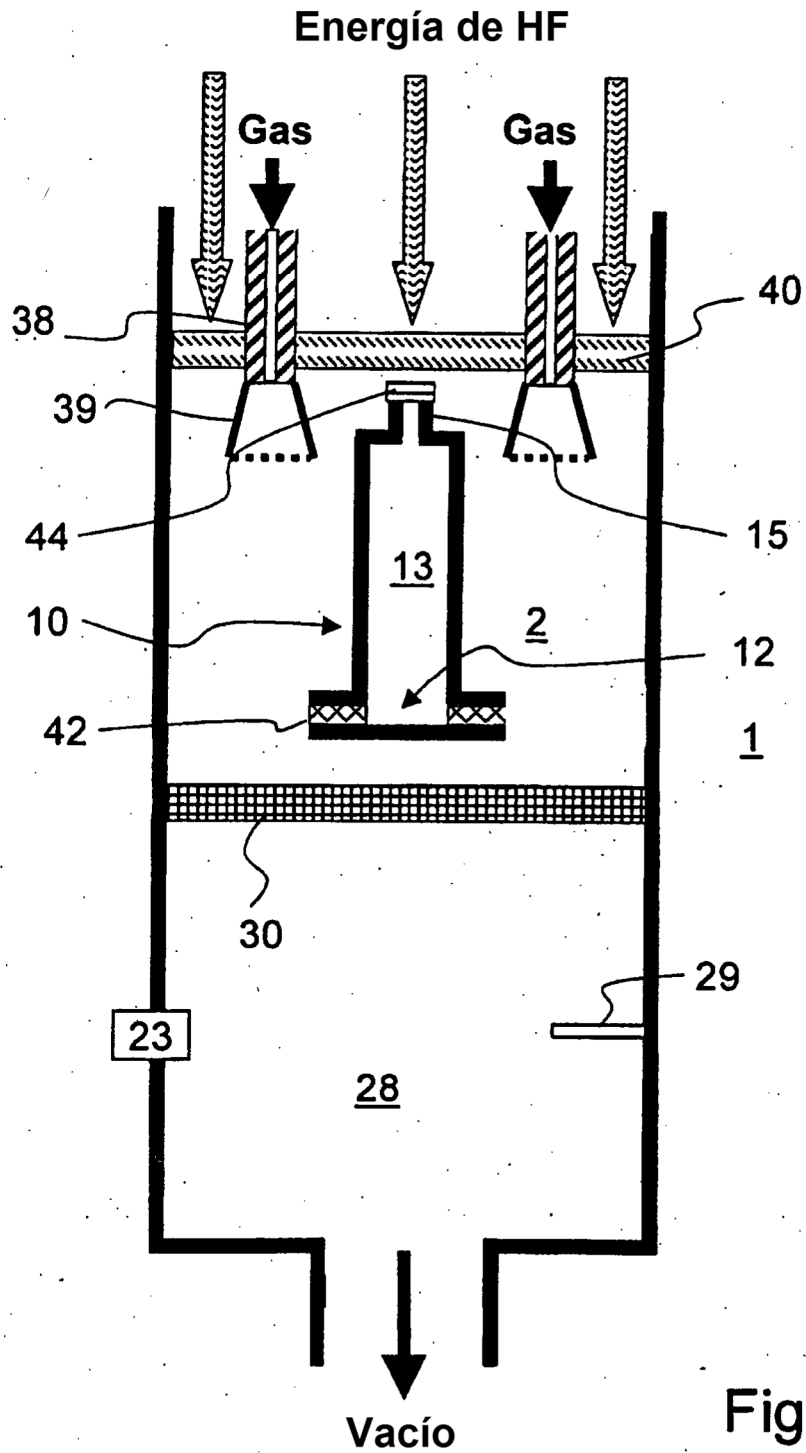


Fig. 4.

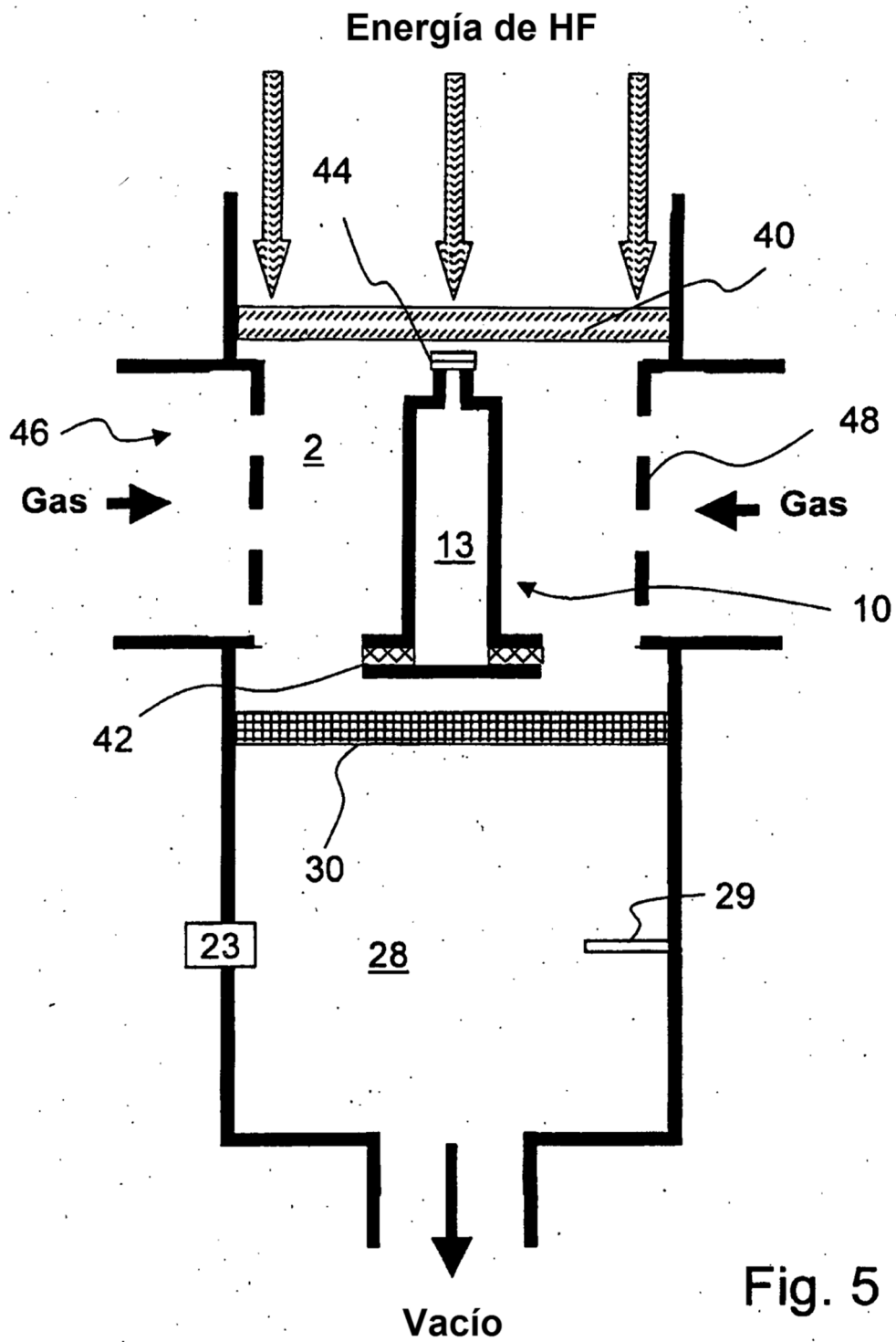


Fig. 5

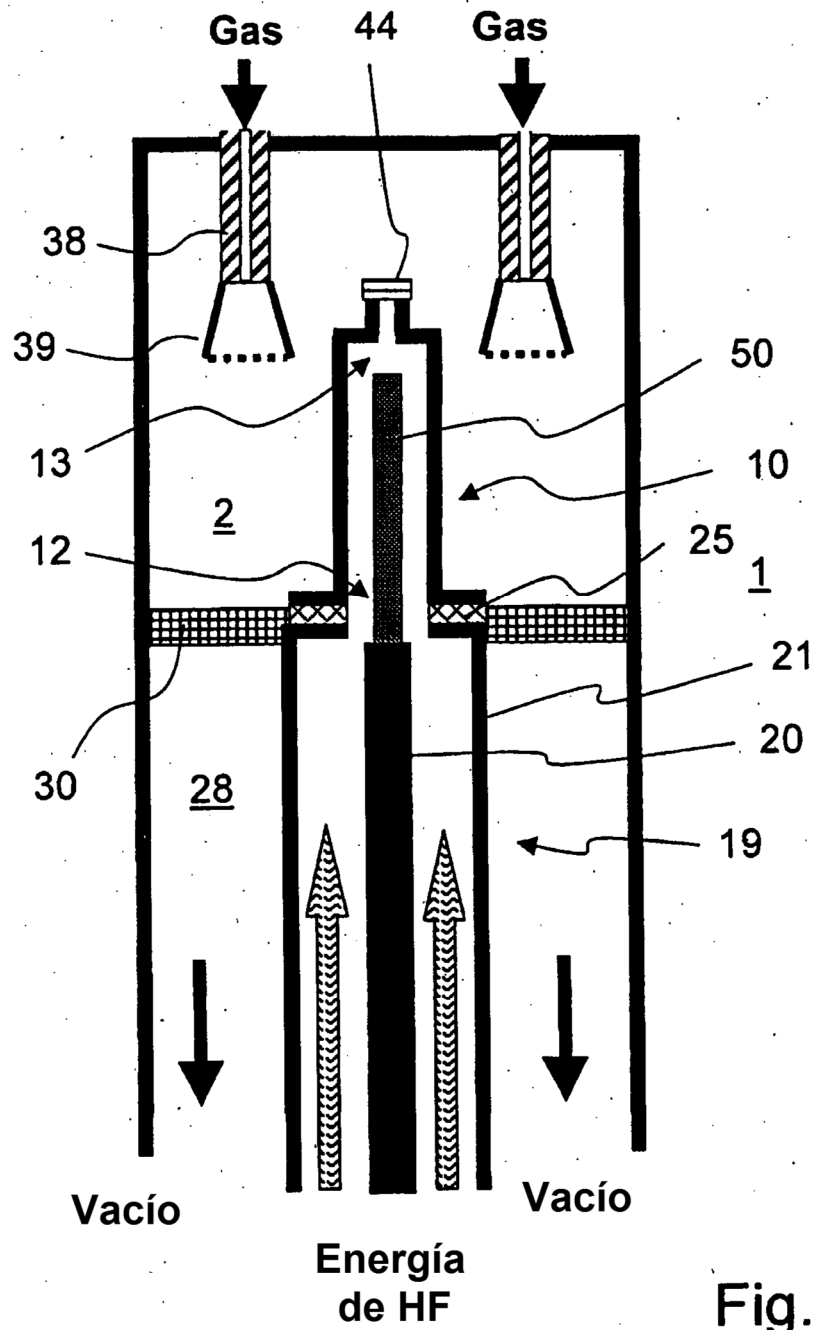


Fig. 6

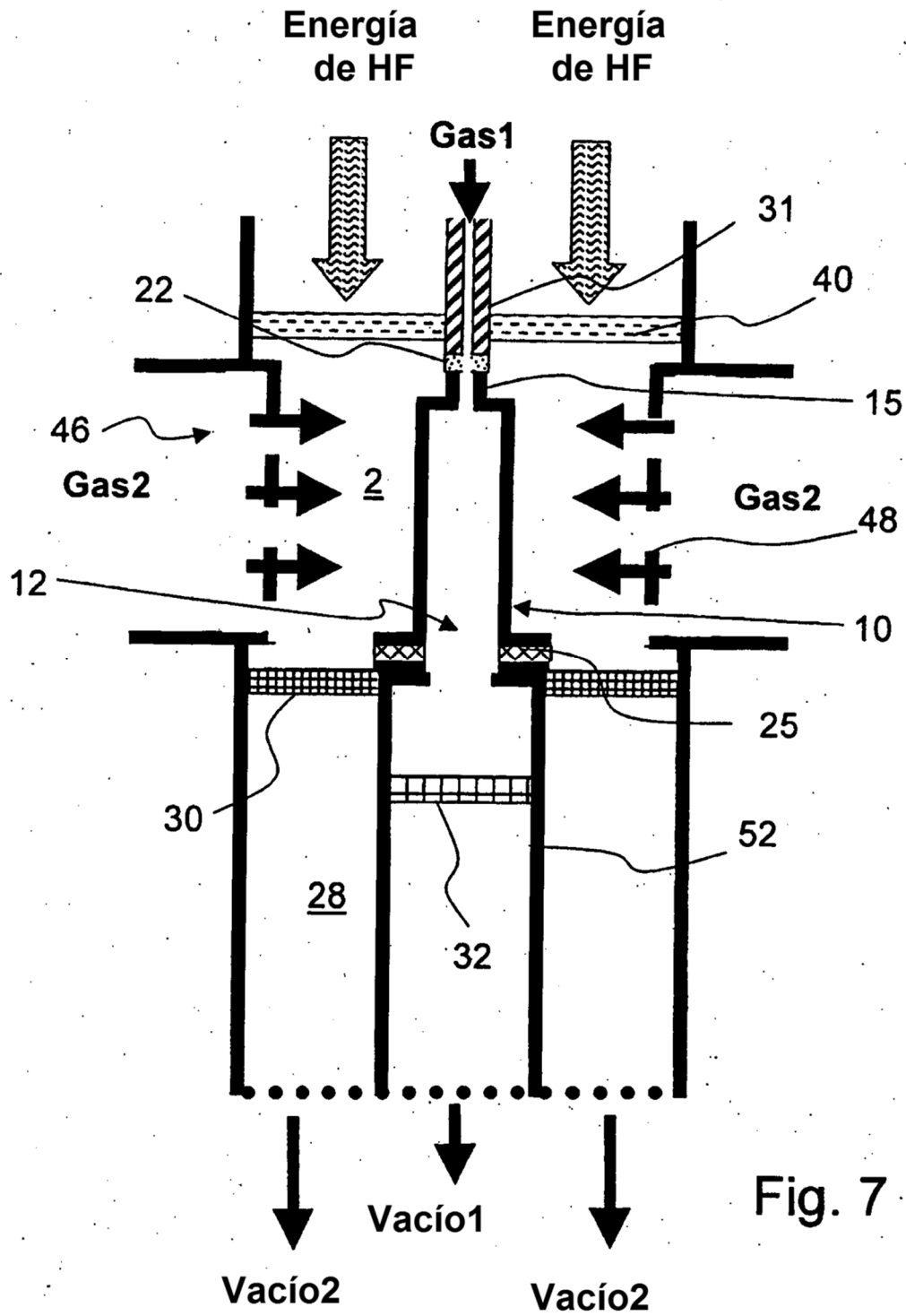
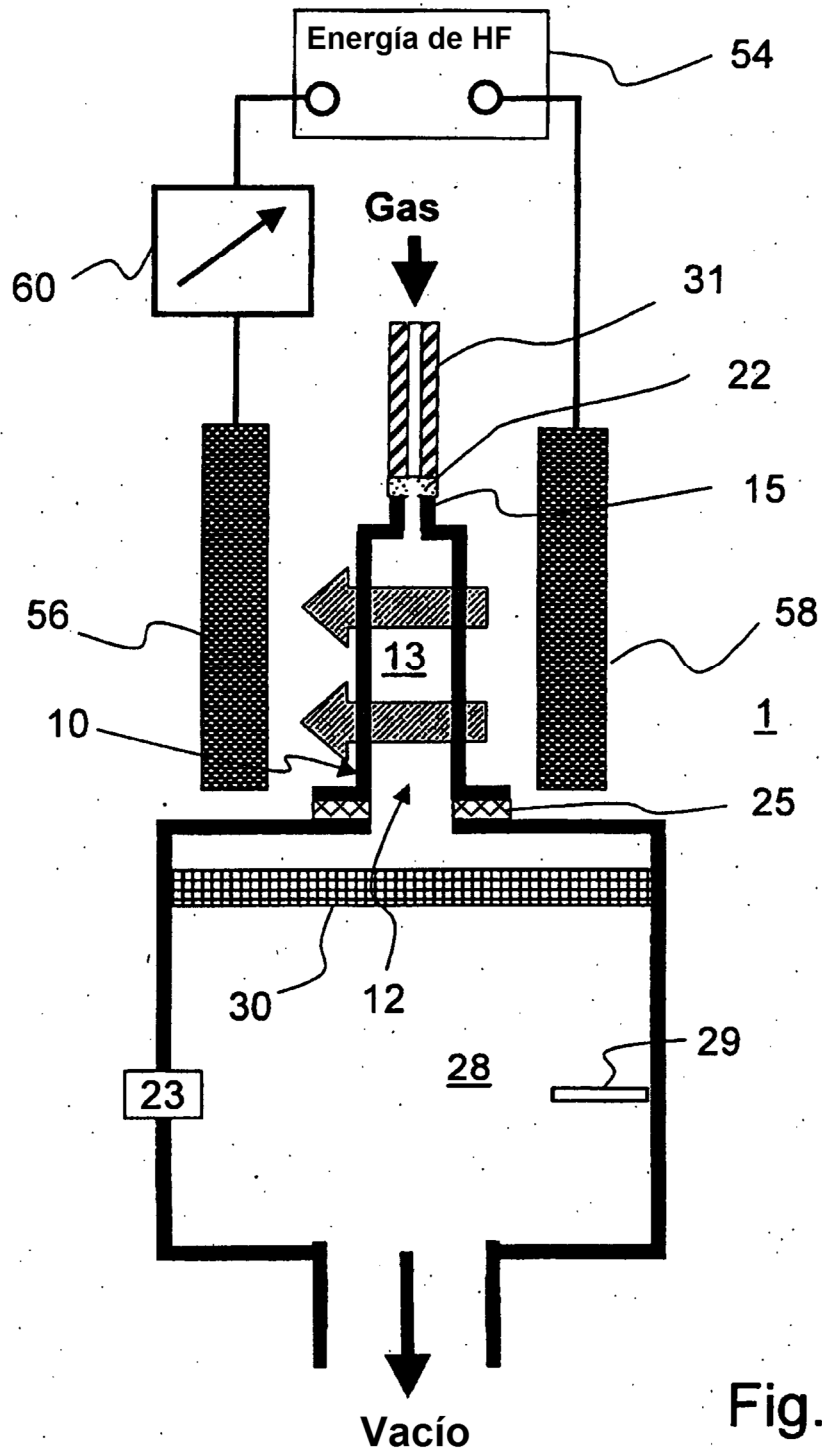


Fig. 7



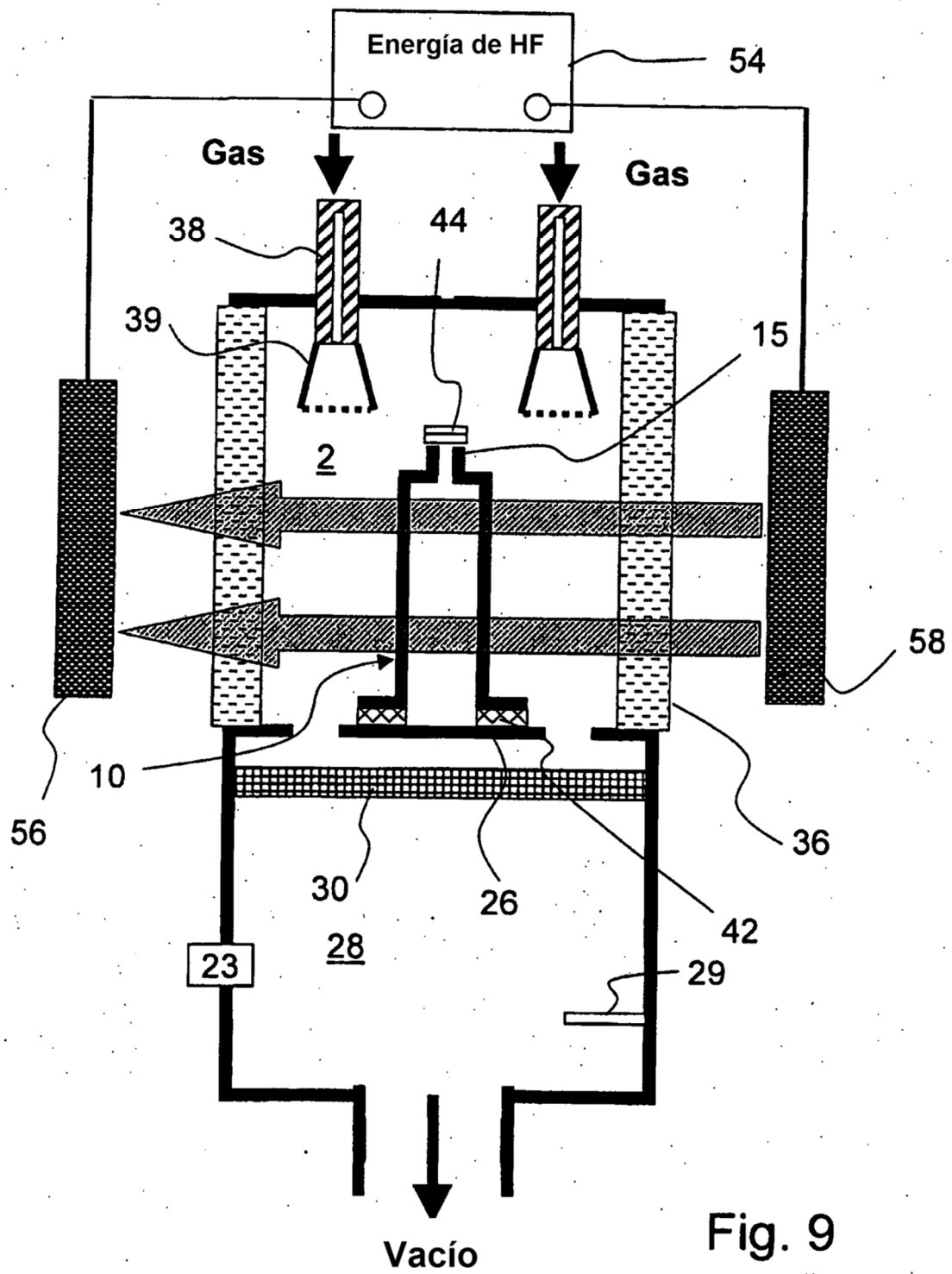
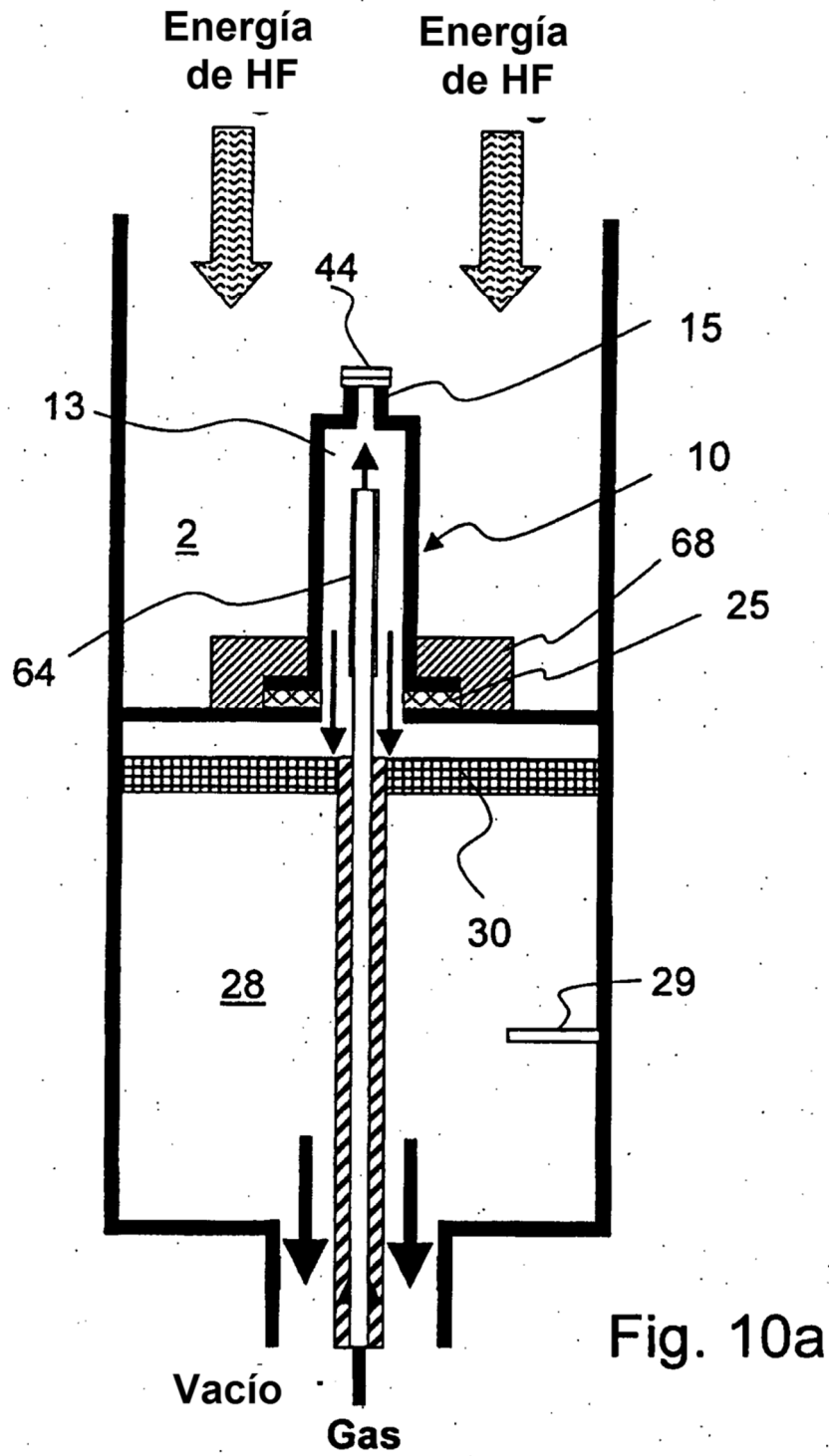


Fig. 9



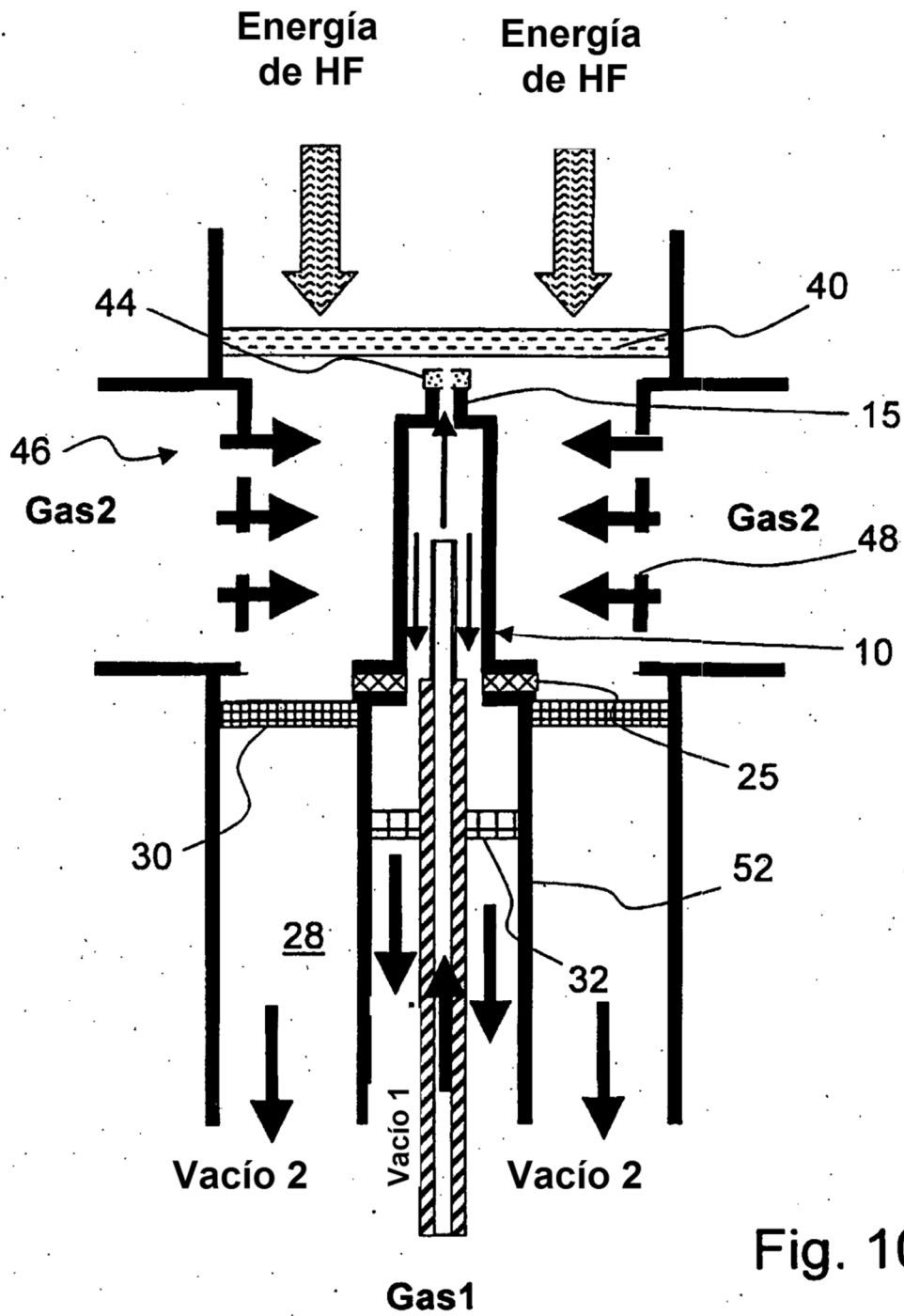
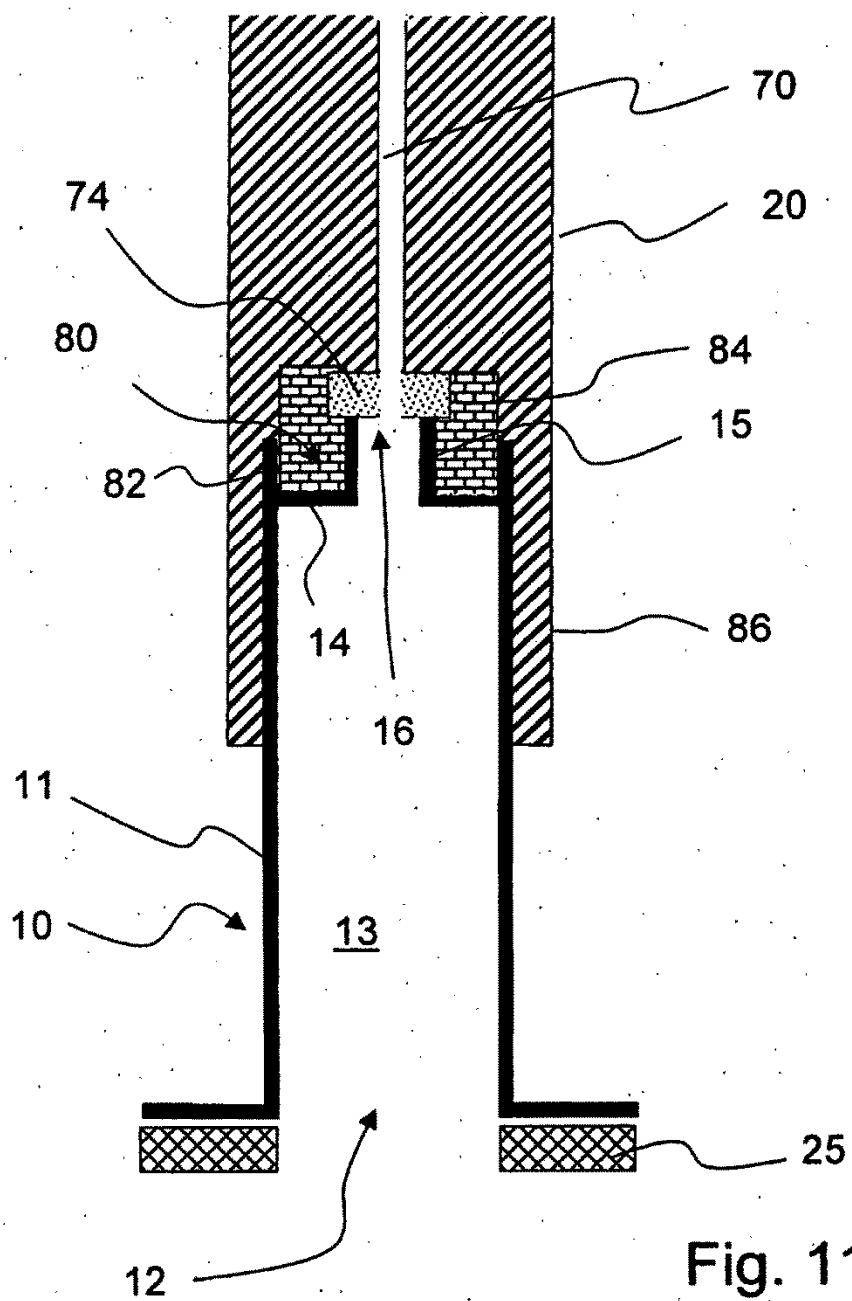
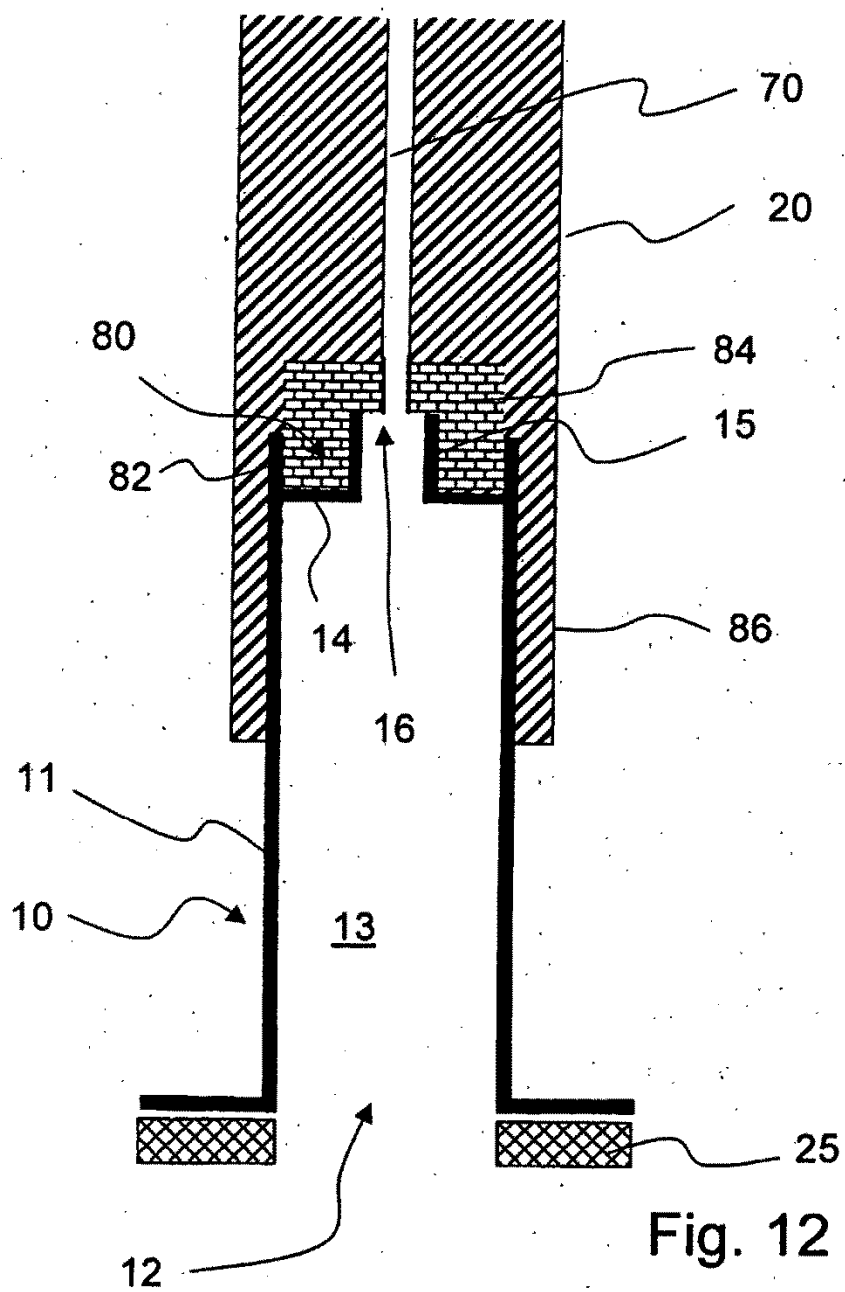


Fig. 10b





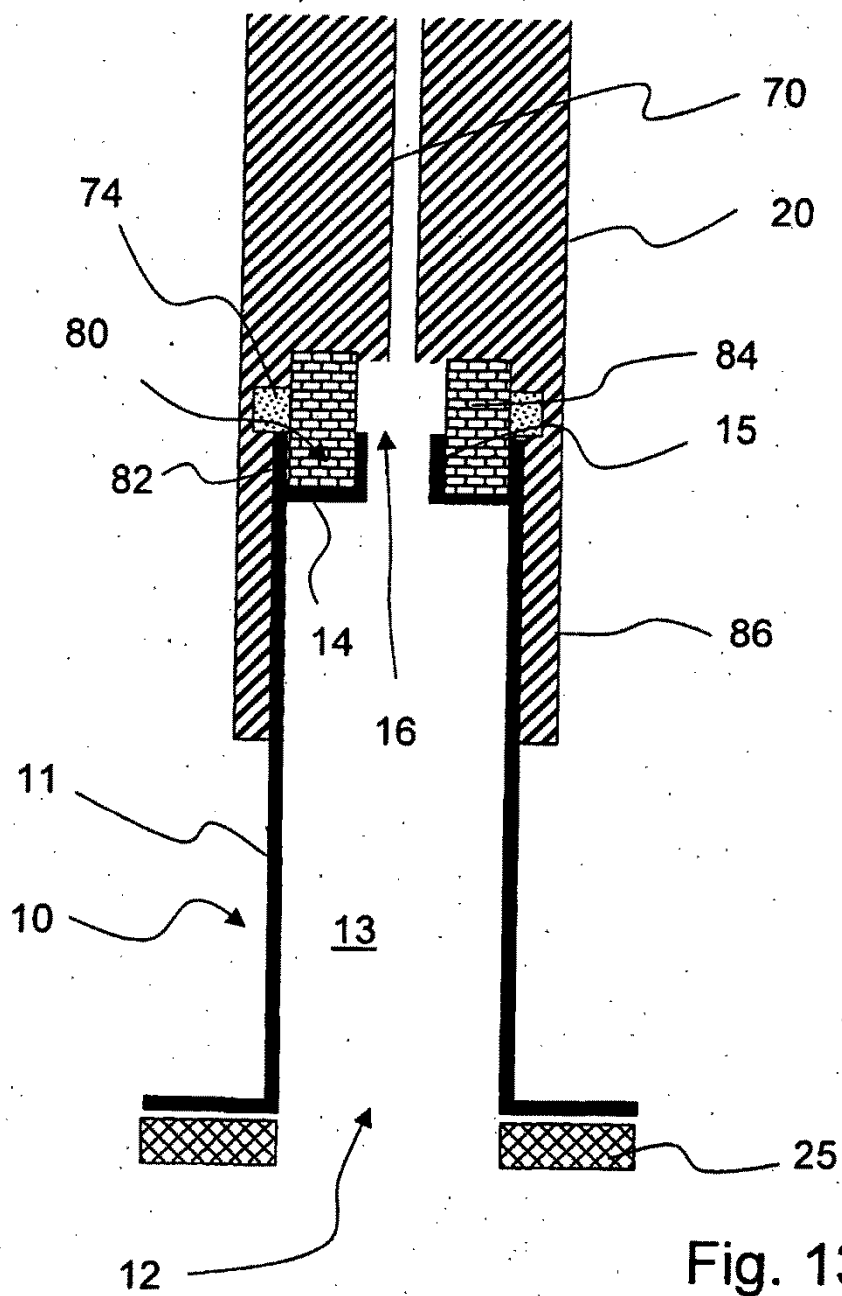


Fig. 13

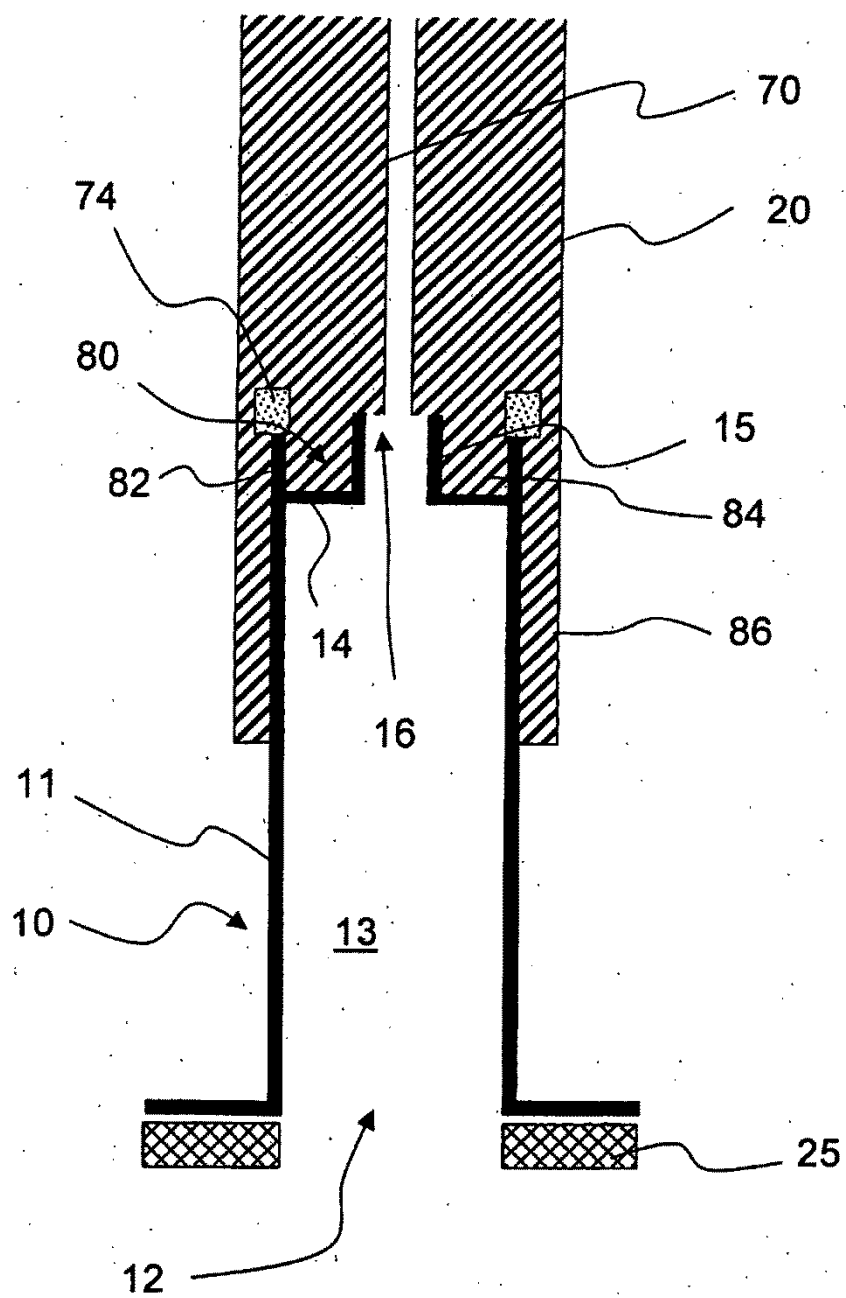


Fig. 14

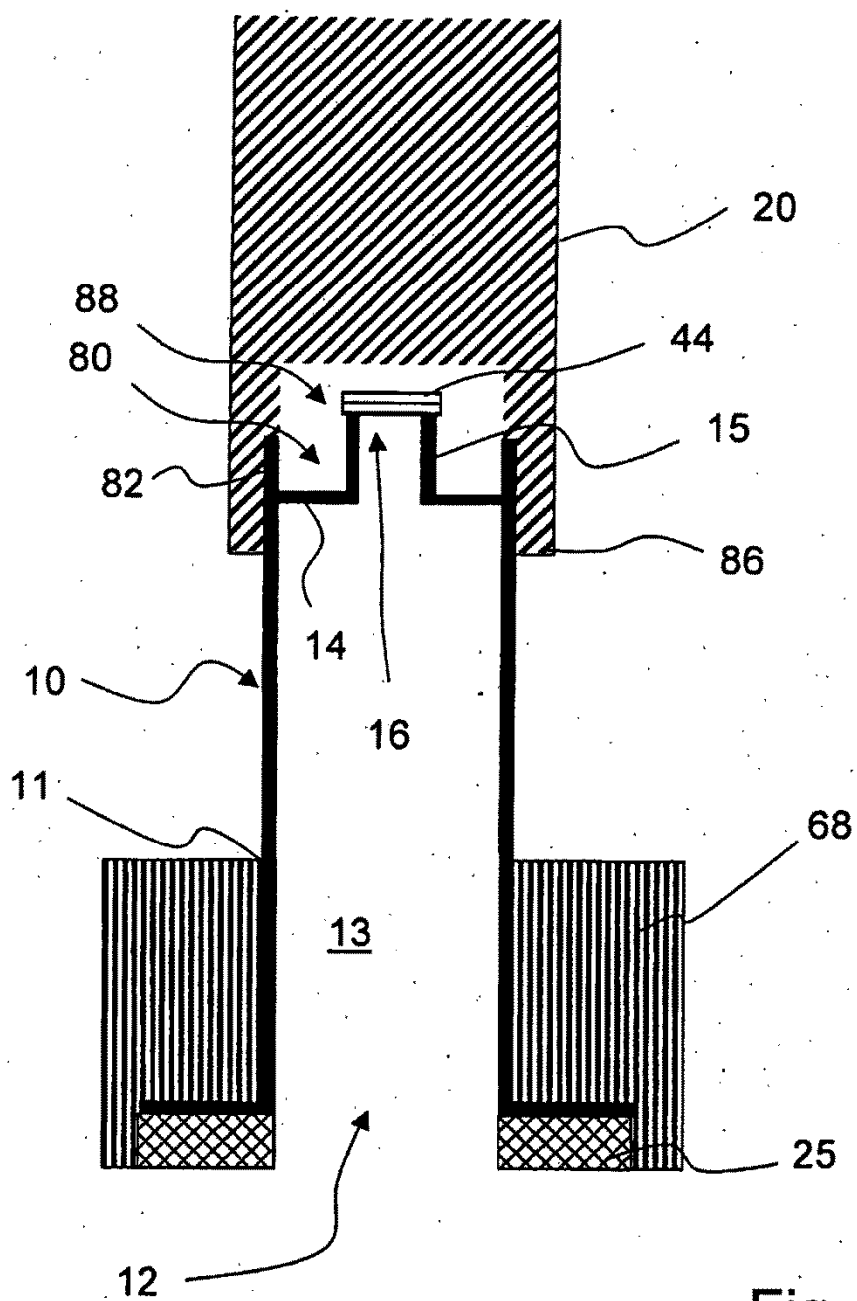


Fig. 15

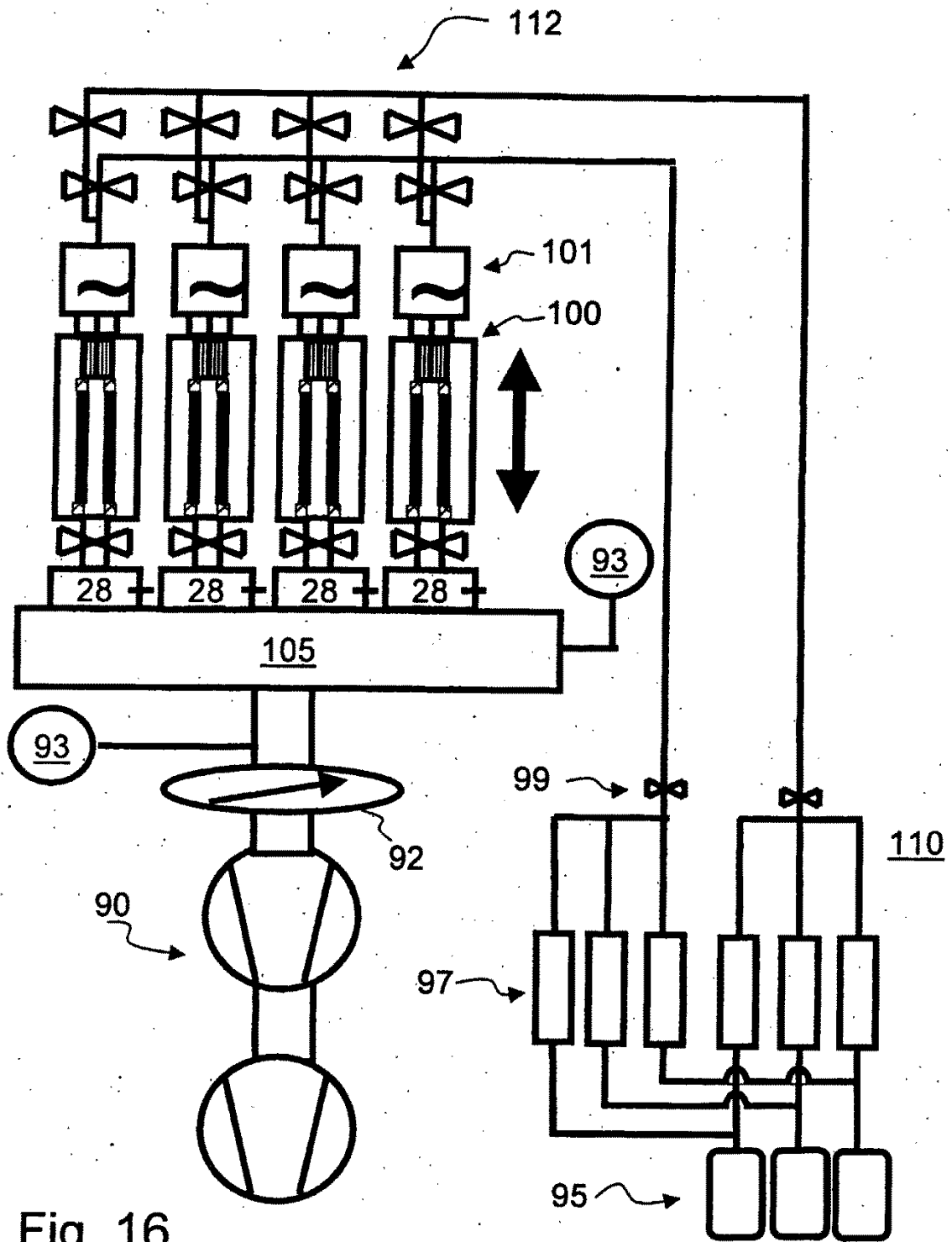


Fig. 16

Fig. 17

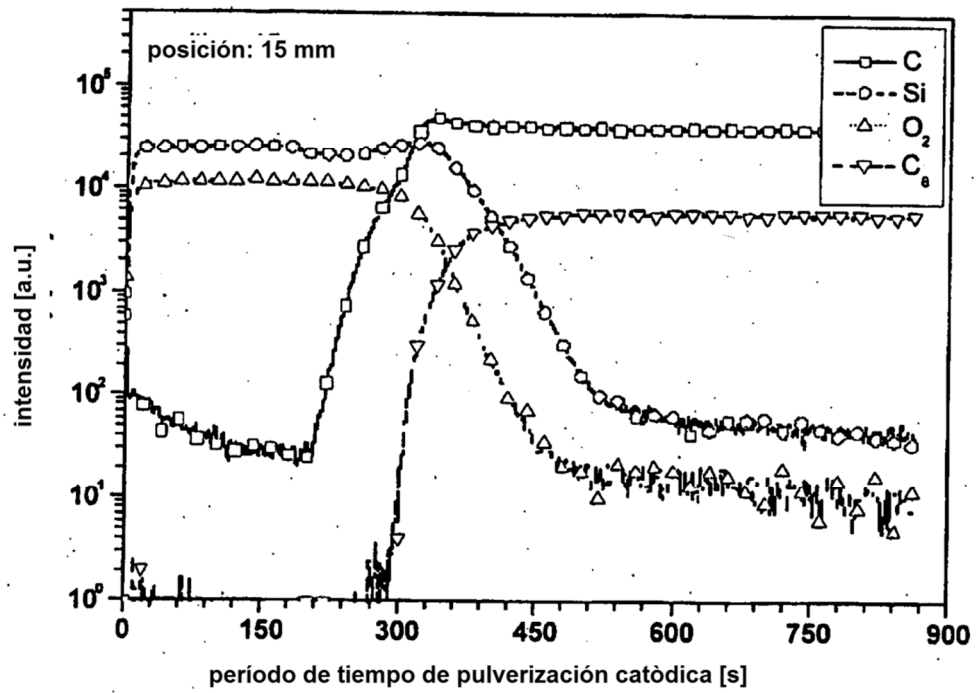


Fig. 18

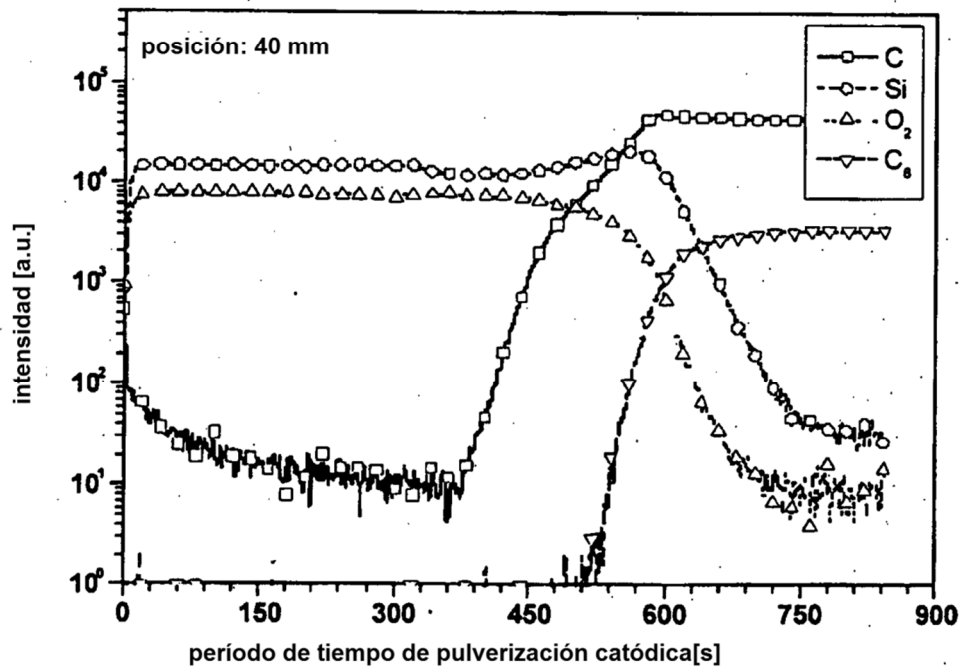


Fig. 19

